



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년01월20일
(11) 등록번호 10-0879392
(24) 등록일자 2009년01월12일

(51) Int. Cl.⁹
C01B 31/02 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) D02G 3/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7023978
(22) 출원일자 2006년11월16일
심사청구일자 2006년11월16일
번역문제출일자 2006년11월16일
(65) 공개번호 10-2007-0027549
(43) 공개일자 2007년03월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/007480
국제출원일자 2005년04월19일
(87) 국제공개번호 WO 2005/102924
국제공개일자 2005년11월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00123476 2004년04월19일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP15277030 A*
JP13115348 A*
JP14518280 T
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도꾸리쯔교세이호징 가가꾸 기쥬쯔 신키 기꼬
일본 사이따마켄 가와구찌시 혼쵸 4쵸메 1방 8고
오사까후
일본국 오사까후 오사까시 주오구 오테마에 2쵸오
메 1-22
(뒤틀면에 계속)
(72) 발명자
나카야마 요시카주
일본 573-0084 오사카 히라카타-시 코리가오카
1-14-2, 9-404
노사카 토시카주
일본 594-0041 오사카 이즈미-시 이부키노 3-쵸메
5-12-301
(뒤틀면에 계속)
(74) 대리인
유경열, 이현수, 정영미, 천성훈

전체 청구항 수 : 총 33 항

심사관 : 박종철

(54) 탄소계 미세 구조물군, 탄소계 미세 구조물의 집합체, 그이용 및 제조방법

(57) 요약

강한 상호작용으로 서로 잡아당긴 상태의 복수의 탄소계 미세 구조물이 집합된 집합체로서, 그 취급성과 가공성을 향상시킬 수 있을 정도의 길이를 갖는 집합체를 제공한다. 본 발명의 탄소계 미세 구조물의 집합체는, 복수의 탄소계 미세 구조물이 집합된 것으로, 각 탄소계 미세 구조물이 동일 방향으로 배향되어 있다.

대표도 - 도1a



(73) 특허권자

타이요 닛폰 산소 가부시키키가이샤

일본국 도쿄 시나가와-쿠 코야마 1-쵸메 3-26

오츠카 가가쿠 가부시키키가이샤

일본 오사카 오사카시 추오쿠 오테도리 3쵸메 2-27

닛신덴키 가부시키키 가이샤

일본국 교토후 교토시 우쿄쿠 우메즈 다카세쵸 47
반치

고리츠다이가쿠호징 오사카후리츠다이가쿠

일본 오사카후 사카이시 나카쿠 가쿠엔쵸 1방 1교

(72) 발명자

스에카네 오사무

일본 599-8116 오사카 사카이-시 히가시-쿠
노지리-쵸 70-140

나가사카 타케시

일본 142-8558 도쿄 시나가와-쿠 코야마 1-3-26,
토요빌딩

교토 토시키

일본 540-0021 오사카 오사카-시 추오-쿠 3-쵸메
오테도리 2-27

쯔치야 히로유키

일본 615-8686 교토 교토-시 우쿄-쿠 타카세-쵸 우
메즈 47

시오노 케이스케

일본 536-0011 오사카 오사카-시 조토-쿠 하나텐-
니시 2-쵸메7-19

특허청구의 범위

청구항 1

카본 나노 튜브가 복수 집합된 탄소계 미세 구조물의 집합체로서,

상기 복수의 카본 나노 튜브는, 동일 방향으로 배향되어 있음과 동시에, 그 배향방향을 따라 집합됨과 아울러, 그 배향방향에 대해서 직각방향으로도 집합되고, 시트 형상으로 형성되어 있고,

상기 카본나노튜브는, 카본나노튜브를 형성하기 위한 원료 기체의 농도 비율이 전체 기체의 농도에 대하여 23% 이상인 기체를 이용하고, 촉매화학 기상성장법에 의해 제작된 것이며,

상기 카본나노튜브의 주위에는 비결정성 탄소층이 형성되어 있고, 상기 비결정성 탄소층의 두께는 상기 카본나노튜브의 직경에 대하여 10% 이하인 것을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물의 집합체.

청구항 2

삭제

청구항 3

카본 나노 튜브가 복수 집합된 탄소계 미세 구조물의 집합체로서,

상기 복수의 카본 나노 튜브는, 동일 방향으로 배향되어 있음과 동시에, 그 배향방향을 따라 로프형상으로 집합되어 있고,

상기 카본나노튜브는, 카본나노튜브를 형성하기 위한 원료 기체의 농도 비율이 전체 기체의 농도에 대하여 23% 이상인 기체를 이용하고, 촉매화학 기상성장법에 의해 제작된 것이며,

상기 카본 나노 튜브의 주위에는 비결정성 탄소층이 형성되어 있으며, 그 비결정성 탄소층의 두께는, 상기 카본나노튜브의 직경에 대해서 10% 이하인 것을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물의 집합체.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 상기 원료기체는, 아세틸렌인 것을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물의 집합체.

청구항 6

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 상기 카본 나노 튜브는, 반데르발스 힘에 의해 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물의 집합체.

청구항 7

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 상기 카본 나노 튜브는, 물리적 또는 화학적으로 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물의 집합체.

청구항 8

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 상기 카본 나노 튜브는, 상기 배향방향의 길이 1 μ m당 존재하는 굴곡부가 10개 이하인 것을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물의 집합체.

청구항 9

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 금속을 담지하고 있는 것을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물의 집합체.

청구항 10

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 표면수식이 실시되어 있는 것을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물의 집합체.

청구항 11

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 보강재, 전선, 도선, 센서, 투명도전체, 블레이드, 모터, 건축자재, 진동판, 슬라이드 부재, 인공근육, 의복, 낚싯줄, 광흡수재, 반사판, 부직포, 인공유전체용 매체, 잉크, 도료, 내열재 또는 내마모성재로서 사용되는 것을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물의 집합체.

청구항 12

제 3항에 기재된 탄소계 미세 구조물의 집합체를 복수개 꼬아서 이루어지는 연사형상 구조물.

청구항 13

수지를 함침한 상기 제 3항에 기재된 탄소계 미세 구조물의 집합체를 복수개 꼬아서 이루어지는 천형상 구조물.

청구항 14

제 3항에 기재된 탄소계 미세 구조물의 집합체를 감아서 이루어지는 코일형상 구조물.

청구항 15

제 1항 또는 제 3항에 기재된 탄소계 미세 구조물의 집합체를 포함하여 이루어지는 수지시트.

청구항 16

제 15항에 기재된 수지시트를 1층 이상 포함하고 적층하여 이루어지는 적층체.

청구항 17

제 15항에 기재된 수지시트를 사용하여 이루어지는 고열전도 시트.

청구항 18

제 1항 또는 제 3항에 기재된 탄소계 미세 구조물의 집합체로 이루어지는 필름.

청구항 19

제 18항에 있어서, 투명전자와 흡수재로 사용되는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 20

기관 상에, 그 기관에 대해서 수직방향으로 배향되도록 복수의 카본 나노 튜브가 마련된 탄소계 미세 구조물군으로서,

상기 기관 1cm²당 존재하는 카본 나노 튜브가 1×10^{11} 개 이상이고,

상기 카본나노튜브는, 카본나노튜브를 형성하기 위한 원료 기체의 농도 비율이 전체 기체의 농도에 대하여 23% 이상인 기체를 이용하고, 촉매화학 기상성장법에 의해 제작된 것이며,

상기 카본나노튜브의 주위에는 비결정성 탄소층이 형성되어 있고, 상기 비결정성 탄소층의 두께는 상기 카본나노튜브의 직경에 대하여 10% 이하인 것을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물군.

청구항 21

기관 상에, 그 기관에 대해서 기관면으로부터 멀어지는 방향으로 배향되도록 복수의 카본 나노 튜브가 마련된 탄소계 미세 구조물군으로서,

상기 기관 1cm²당 존재하는 카본 나노 튜브가 1×10^{11} 개 이상이고,

상기 카본나노튜브는, 카본나노튜브를 형성하기 위한 원료 기체의 농도 비율이 전체 기체의 농도에 대하여 23% 이상인 기체를 이용하고, 촉매화학 기상성장법에 의해 제작된 것이며,

상기 카본나노튜브의 주위에는 비결정성 탄소층이 형성되어 있고, 상기 비결정성 탄소층의 두께는 상기 카본나

노튜브의 직경에 대하여 10% 이하인 것을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물군.

청구항 22

제 20항 또는 제 21항에 있어서, 상기 카본 나노 튜브는, 상기 배향방향의 길이 1 μ m당 존재하는 굴곡부가 10개 이하인 것을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물군.

청구항 23

제 20항 또는 제 21항에 기재된 탄소계 미세 구조물군에 포함되는 카본 나노 튜브 중 하나 이상을 잡아당김으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물의 집합체.

청구항 24

기판 상에, 기판에 대해서 수직방향으로 배향된 복수의 카본 나노 튜브를 형성하는 형성공정과,
 상기 기판 상에서 시트 형상으로 배열되어 있는 상기 카본 나노 튜브 중 복수개를 잡아당겨서, 시트 형상으로 집합된 카본 나노 튜브의 집합체를 형성하는 인장공정을 가지며,
 상기 형성공정은, 기판에 대해서, 카본 나노 튜브를 형성하기 위한 원료 기체와, 그 원료기체를 반송하기 위한 반송기체를 공급하고, 촉매화학 기상성장법을 사용하여 전체 기체 농도에 대한 원료 기체의 농도 비율이 23% 이상이며, 상기 카본나노튜브의 주위에 상기 카본나노튜브의 직경에 대하여 10% 이하인 비결정성 탄소층을 형성하는 것을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물의 집합체의 제조방법.

청구항 25

제 24항에 있어서, 상기 인장공정 전에, 기판을 벽개(劈開)하는 벽개공정을 갖는 것을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물의 집합체의 제조방법.

청구항 26

기판에 대해서, 카본 나노 튜브를 형성하기 위한 원료기체와, 그 원료기체를 반송하기 위한 반송기체를 공급하고, 촉매화학 기상성장법을 사용하여, 상기 기판에 대해서 수직방향으로 배향된 복수의 카본 나노 튜브를 형성하는 형성공정과,
 상기 카본 나노 튜브 중 하나 이상을 잡아당기는 인장공정을 가지며,
 상기 형성공정에서 전체 기체의 농도에 대한 원료기체의 농도 비율이 23% 이상이며, 상기 카본나노튜브의 주위에 상기 카본나노튜브의 직경에 대하여 10% 이하인 비결정성 탄소층을 형성하는 것을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물의 집합체의 제조방법.

청구항 27

제 24항 또는 제 26항에 있어서, 상기 복수의 카본 나노 튜브를 물리적 또는 화학적으로 결합시키는 결합공정을 더 갖는 것을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물의 집합체의 제조방법.

청구항 28

제 26항에 있어서, 상기 원료기체는 아세틸렌인 것을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물의 집합체의 제조방법.

청구항 29

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 상기 카본 나노 튜브는, 카본 나노 튜브를 형성하기 위한 원료기체의 농도 비율이 전체 기체의 농도에 대해서 28% 이상인 기체를 사용하고, 촉매화학 기상성장법에 의해 제작된 것임을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물의 집합체.

청구항 30

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 상기 카본 나노 튜브는, 카본 나노 튜브를 형성하기 위한 원료기체의 농도 비율이 전체 기체의 농도에 대해서 70% 이상인 기체를 사용하고, 촉매화학 기상성장법에 의해 제작된 것임을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물의 집합체.

청구항 31

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 상기 원료 기체가 일정 시간만 공급되고, 그 일정 시간 이외는, 원료기체를 반송하기 위한 반송기체만이 공급된 기체를 사용하여 제작되는 것을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물의 집합체.

청구항 32

제 26항에 있어서, 전체 기체의 농도에 대한 원료기체의 농도 비율이 28% 이상인 것을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물의 집합체의 제조방법.

청구항 33

제 26항에 있어서, 전체 기체의 농도에 대한 원료기체의 농도 비율이 70% 이상인 것을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물의 집합체의 제조방법.

청구항 34

제 26항에 있어서, 상기 원료기체를 일정 시간만 공급하고, 그 일정 시간 이외는, 상기 반송기체만을 공급하는 것을 특징으로 하는 탄소계 미세 구조물의 집합체의 제조방법.

청구항 35

제 16항에 기재된 적층체를 사용하여 이루어지는 고열전도 시트.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은, 탄소계 미세 구조물군, 탄소계 미세 구조물의 집합체, 그 이용 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 예를 들어, 카본 나노튜브 등의 탄소계 미세 구조물이 균을 이루는 탄소계 미세 구조물과, 탄소계 미세 구조물이 반데르발스 힘에 의한 강한 상호작용으로 서로 결합한 집합체와, 그것을 사용한 여러가지 용도와, 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 탄소계 미세 구조물의 하나인 카본 나노튜브(이하, CNT라고 칭함)는, 직경이 약 0.5nm에서 10nm 정도, 길이가 약 1 μ m 정도인 파이프 형상의 탄소소재로, 1991년에 NEC의 이치마(飯島)씨에 의해 발견된 새로운 탄소재료이다. 또, CNT에는, 1층구조의 단일벽 나노튜브, 다층구조의 다층벽 나노튜브가 존재하는 것이 확인되었다.
- <3> 그러나, CNT는 미세한 구조를 갖기 때문에, 그 취급성과 가공성이 나쁘다. 이 때문에, 육안으로 확인하면서 취급하는 것이 가능한 크기의 CNT를 제조하는 것이 시도되고 있다(예를 들어, 비특허문헌 1·2 참조).
- <4> 비특허문헌 1 및 2에는, 길이가 종래의 1 μ m 정도보다도 긴 CNT가 보고되어 있다. 비특허문헌 1에서 얻어진 CNT의 길이는, 10cm~20cm 정도이고, 비특허문헌 2에서 얻어진 CNT의 길이는, 25cm~30cm 정도로 되어 있다. 이 때문에, 어떤 CNT라도 육안으로 확인할 수 있다.
- <5> 또, CNT는 조성의 차이로 인해 금속의 성질을 보이는 것과, 반도체의 성질을 보이는 것 등이 존재하기 때문에, 응용제품의 개발과 제조방법의 개발 등이 활발하게 이루어지고 있다. 또한, 그 수소 흡수소재로서의 성능도 주목되고 있고, 연료전지로서의 응용도 검토되고 있다.
- <6> CNT를 소재로 이용한 예로서, CNT를 사용한 직포나 시트가 개시되어 있다(예를 들어, 특허문헌 1 참조). 특허문헌 1에는, CNT를 섬유 혹은 실의 일부 또는 그 자체로서, 그 일부 혹은 전부에 사용한 직포나 시트가 기재되어 있다.
- <7> (특허문헌 1) 특개평 7-138838호 공보(평성7(1995)년 5월 30일 공개)
- <8> (비특허문헌 1) H.W.Zhu, 외 5명, 「Direct Synthesis of Long Single-Walled Carbon Nanotube Strands」, Science, 2002년 5월 3일, Vol 296, p.884-886
- <9> (비특허문헌 2) Kaili Jiang, 외 2명, 「Spinning continuous carbon nanotube yarns」, Nature, 2002년 10월

24일, Vol 419, p.801

- <10> 그러나, 상기 비특허문헌 1에 기재된 CNT는, 10cm~20cm 정도의 길이를 갖지만, 연속적인 형성이 곤란하다.
- <11> 또, 상기 비특허문헌 2에 기재된 CNT는, 이른바 브러시 형상으로 형성한 CNT를 사용하여 제조하고 있다. 구체적으로는, 우선 기판 상에, 기판에 대해서 수직방향으로 배향되는 CNT를 복수 형성시킨다. 그리고, 이들 복수의 CNT로 이루어지는 다발을 기판으로부터 박리시켜, 잡아당김으로써 제조하고 있다.
- <12> 이와 같이, 긴 CNT의 집합체는, 브러시 형상의 CNT를 잡아당김으로써 인접한 CNT가 얽힌 상태로 되어 있다. 따라서, 브러시 형상의 CNT는, 기판 상에 형성하는 CNT의 길이가 어느 정도 긴 것임과 동시에, CNT가 고밀도로 형성되어 있을 필요가 있다.
- <13> 그러나, 종래의 브러시 형상 CNT를 제조하는 방법으로는, 기판 상에 CNT를 성장시키는 속도가 느리고, 긴 CNT를 배향시킨 브러시 형상 CNT를 얻을 수 없다. 또, CNT의 성장속도가 느리기 때문에, 생산성이라는 관점에서도 불리하다.
- <14> 또한, 종래의 방법으로는 고밀도로 CNT를 형성시킬 수 없다. 이 때문에, 인접한 CNT가 서로 얽힐 수 있을 정도의 상호작용을 갖는 브러시 형상 CNT를 얻을 수 없다. 그 결과, 로프형상 CNT를 얻는 것은 곤란하다.
- <15> 본 발명은 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은 복수의 탄소계 미세 구조물이 균을 이루는 탄소계 미세 구조물군과, 복수의 탄소계 미세 구조물이 강한 상호작용으로 서로 잡아당긴 상태의 탄소계 미세 구조물의 집합체로서, 그 취급성과 가공성을 향상시킬 수 있을 정도의 길이를 갖는 탄소계 미세 구조물의 집합체와, 그것을 사용한 여러가지 용도와, 그 제조방법을 제공하는데 있다.

발명의 상세한 설명

- <16> 본 발명자는 상기 과제를 감안하여 예의 검토한 결과, 고밀도이면서 긴 CNT가 종종 세워진 브러시 형상 CNT를 형성함으로써, 강한 상호작용으로 서로 잡아당기는 CNT가 얻어지는 것을 발견하고, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.
- <17> 즉, 본 발명에 관계되는 탄소계 미세 구조물의 집합체는, 탄소계 미세 구조물이 복수 집합된 탄소계 미세 구조물의 집합체로서, 상기 복수의 탄소계 미세 구조물은 동일 방향으로 배향되어 있음과 동시에, 그 배향방향을 따라 집합되어 있는 것을 특징으로 하고 있다.
- <18> 상기 구성에 의하면, 탄소계 미세 구조물의 집합체는, 탄소계 미세 구조물이 복수 집합된 것이기 때문에 높은 강도를 갖고 있다. 또, 탄소계 미세 구조물이 동일 방향으로 배향되어 있기 때문에, 그 집합체는 고배향성을 갖게 된다. 여기에서 「동일 방향으로 배향된다」란, 모든 탄소계 미세 구조물이, 각 길이방향이 동일한 방향이 되도록 집합되어 있는 것을 의미하고 있다. 또한, 탄소계 미세 구조물은 반드시 직선적인 구조를 갖고 있는 것은 아니고, 다소 완곡된 상태로 되어 있는 것이 많지만, 그 구조물의 양단을 잇는 방향이면 되며, 탄소계 미세 구조물의 실질적인 방향을 의미한다.
- <19> 또한, 탄소계 미세 구조물이 배향방향을 따라 집합되어 있기 때문에, 그 길이를 길게 하는 것이 가능해진다. 그로 인해, 눈에 보일 정도의 크기를 갖는 집합체로 할 수 있고, 그 취급성과 가공성이 향상된다.
- <20> 본 발명에 관계되는 탄소계 미세 구조물의 집합체는, 이상과 같이, 복수의 탄소계 미세 구조물이 동일 방향으로 배향되어 있음과 동시에, 그 배향방향을 따라 집합되어 있는 구성이다. 그 때문에, 고배향성이면서 고강도의 집합체로 할 수 있다는 효과를 갖는다.
- <21> 또, 본 발명에 관계되는 탄소계 미세 구조물군은, 기판 상에, 그 기판에 대해서 대략 수직방향으로 배향되도록 복수의 탄소계 미세 구조물이 마련된 탄소계 미세 구조물군으로서, 상기 기판 1cm²당 존재하는 탄소계 미세 구조물이 1×10¹¹개 이상인 것을 특징으로 하고 있다.
- <22> 탄소계 미세 구조물군은 기판 상에 마련된 복수의 탄소계 미세 구조물이 균을 이루고 있는 것으로, 이들 복수의 탄소계 미세 구조물은 기판에 대해서 대략 수직방향으로 배향되어 있다. 이 때문에, 각 탄소계 미세 구조물이 밀집하여 균을 이루는 것이 가능해진다.
- <23> 상기 탄소계 미세 구조물군에서는, 기판 1cm²당 존재하는 탄소계 미세 구조물이 1×10¹¹개 이상이다. 즉, 탄소계 미세 구조물이 매우 고밀도로 마련된 탄소계 미세 구조물군으로 할 수 있다. 또한, 대략 수직방향이란 거의 수

직방향을 의미하고, 완전한 수직방향 외에 단순히 기판으로부터 떨어져서 가는 방향도 포함한다.

- <24> 또, 상기 탄소계 미세 구조물의 집합체를 제조하기 위하여, 본 발명에 관계되는 탄소계 미세 구조물의 집합체의 제조방법은, 기판 상에, 기판에 대해서 수직방향으로 배향된 복수의 탄소계 미세 구조물을 형성하는 형성공정과, 상기 탄소계 미세 구조물 중 하나 이상을 잡아당기는 인장공정을 갖는 것을 특징으로 하고 있다.
- <25> 상기 구성에 의하면, 기판에 대해서 수직방향으로 배향된 복수의 탄소계 미세 구조물을 형성하고, 그 중 하나 이상을 잡아당기는 구성이다. 즉, 동일 방향으로 배향된 탄소계 미세 구조물을 잡아당기고 있기 때문에, 한 방향으로 배향시킬 수 있다. 또, 잡아당길 때에, 인접한 탄소계 미세 구조물이 다발형상으로 되어 집합되어 있다. 따라서, 고배향성이면서 고속성(高束性)의 집합체로 할 수 있다. 그 결과, 높은 강도를 가짐과 동시에, 길이가 긴 집합체를 얻을 수 있다.
- <26> 본 발명에 관계되는 탄소계 미세 구조물의 집합체의 제조방법은, 이상과 같이, 복수의 탄소계 미세 구조물을 형성하고, 그 중 하나 이상을 잡아당기는 구성이다. 그 때문에, 고배향성, 고속성 및 고강도를 가짐과 동시에, 길이가 긴 집합체를 제조할 수 있다는 효과를 갖는다.
- <27> 본 발명의 또 다른 목적, 특징 및 우수한 점은 이하의 기재에 의해 충분히 알 수 있을 것이다. 또, 본 발명의 이익은 첨부 도면을 참조한 다음 설명으로 명백해질 것이다.

실시예

- <60> 본 발명의 일 실시형태에 대해서 설명하면 다음과 같다. 또한, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.
- <61> 본 발명은, 탄소계 미세 구조물이 복수 집합된 탄소계 미세 구조물의 집합체(이하, 단순히 「집합체」라고 칭함)로, 이 복수의 탄소계 미세 구조물이 동일 방향으로 배향되어 있음과 동시에, 배향방향을 따라 집합되어 있는 것이다. 또한, 본 발명의 집합체는, 탄소계 미세 구조물이 배향방향에 대해서 직각방향으로도 집합되어 있는 것도 포함한다. 이들 집합체는 기판 상에, 이 기판에 대해서 대략 수직방향으로 배향되도록 복수의 탄소계 미세 구조물을 형성하고, 탄소계 미세 구조물 중 하나 이상을 잡아당김으로써 제조된다. 이하, 구체적으로 설명한다.
- <62> [탄소계 미세 구조물]
- <63> 탄소계 미세 구조물이란, 탄소원자로 구성되는 나노 크기의 물질로서, 탄소원자들의 결합에 의해 생긴 그물코 구조를 기본 골격으로 하는 나노 스케일 구조물이다. 보다 상세하게, 탄소계 미세 구조물은, 그래파이트형 결합으로 이루어지는 골격이 3차원 구조를 갖고 있는 것이다. 3차원 구조란, 바람직하게는 원통형상이다.
- <64> 탄소계 미세 구조물은, 구체적으로 예를 들어, 카본 나노튜브(이하, 단순히 「CNT」라고 칭함)이다. 또, CNT에 비즈가 형성된 비즈 부착 CNT, CNT가 비틀림을 갖는 카본 나노 트위스트, 코일형상의 카본 나노코일, 구형 셸(shell)형상의 풀러렌(fullerene) 등도 탄소계 미세 구조물에 포함된다. 또한, 상기 탄소계 미세 구조물인 CNT가 다수개 종종 세워진, 이른바 브러시 형상 CNT를 탄소계 미세 구조물군이라고 칭하는 경우도 있다.
- <65> 본 발명의 집합체는, 후술하는 바와 같이 브러시 형상 CNT를 사용하여 제조된다. 이 때문에, 이하에서는 탄소계 미세 구조물로서 CNT를, 탄소계 미세 구조물군으로서 브러시 형상 CNT를 예로 들어서 설명한다.
- <66> [탄소계 미세 구조물군]
- <67> 브러시 형상 CNT는 기판 상에, 기판에 대해서 대략 수직방향으로 배향된 복수의 CNT를 종종 세운 것이다. 기판으로서는 Si 웨이퍼 상에 촉매로서 Fe박막을 형성한 것을 사용할 수 있다. 또, 대략 수직방향이란 거의 수직방향인 것을 의미하고, 완전히 수직방향인 것이 바람직하지만, 기판면으로부터 떨어져서 가는 방향도 포함한다.
- <68> 본 발명의 브러시 형상 CNT로서는, 기판 상에 형성된 CNT의 길이(기판으로부터의 높이)가 어느 정도의 길이(높이)를 갖고 있고, 또, 복수의 CNT가 고밀도로 형성된 것이 바람직하게 사용된다. 기판 상에 형성된 CNT가 어느 정도의 길이를 가짐으로써, 집합체를 제작할 때에 보다 긴 집합체를 얻을 수 있다. 구체적으로는, 브러시 형상 CNT로서 형성된 CNT의 길이는 수 μ m 이상인 것이 바람직하다.
- <69> 또, 복수의 CNT를 고밀도로 형성함으로써, 인접한 CNT 간에 반데르발스 힘 등의 강한 상호작용이 생기기 때문에, 집합체의 제작이 용이해진다. 이와 같은 브러시 형상 CNT로서는, 예를 들어, 기판의 1 μ m 사방에 10개 이상의 CNT가 형성되어 있는 것이 바람직하다. 즉, CNT의 밀도가 10개/1 μ m² 이상(1 \times 10⁹개/cm² 이상)인 것이 바람

직하다.

- <70> 또한, 상술한 바와 같이, 본 발명의 집합체는 브러시 형상 CNT를 사용하여 형성된다. 상세한 내용은 후술하겠지만, 브러시 형상 CNT에 있어서의 CNT의 밀도가 보다 높을수록 긴 집합체를 형성할 수 있다. 따라서, 브러시 형상 CNT에 있어서의 CNT의 밀도는 1×10^{10} 개/cm² 이상인 것이 보다 바람직하고, 1×10^{11} 개/cm² 이상인 것이 특히 바람직하다.
- <71> 또한, 브러시 형상 CNT에 있어서의 CNT는, 보다 높은 결정성(結晶性)을 갖는 CNT인 것이 바람직하다. 결정성이 높을수록 CNT는 직선적이 되고, CNT가 직선적일수록 집합체의 제작이 용이해진다. 즉, 이상적인 CNT는 직선형상의 CNT이고, CNT의 결정구조에 결함이 있으면 굴곡된 CNT가 되기 때문에 바람직하지 않다.
- <72> 여기에서, 결함이란 CNT를 구성하는 규칙적인 결정배열에 있어서, 불규칙한 결정배열이 존재하는 경우에 있어서의 그 불규칙한 결정배열 부분을 가리킨다. CNT는 탄소원자의 6원 고리가 연결된(6각 판상결정의) 그래핀 시트(graphene sheet) 그래핀 시트로 이루어져 있고, 6원 고리 이외의, 예를 들어 5원 고리나 7원 고리가 존재하는 경우에는 이부분이 결함부분이 된다.
- <73> CNT는 6원 고리가 규칙적으로 연결되어 있는 경우에는 직선적이 된다. 한편, CNT는 일부분에 5원 고리나 7원 고리가 포함되어 있는 경우, 그 부분(결함부분)에서는 결정성이 저하되어 굴곡지게 된다. 이 때문에, CNT의 직선성을 높이기 위해서는 결함부분이 적은 CNT로 하는 것이 바람직하다. 또한, 결함부분이 적은 CNT란, 예를 들어, 길이 1 μ m인 부분에 존재하는 결함부분이 10개 이하인 CNT이다.
- <74> 또, CNT의 결정 중에 비결정성 탄소가 포함되어 있거나, 또는 CNT 주위에 비결정성 탄소 층이 형성되어 있는 경우에도 CNT의 결정성은 나빠진다. 따라서, 비결정성 탄소가 적은 CNT일수록 결정성은 높아진다.
- <75> 여기에서, 도 15(a)는 본 발명의 CNT의 SEM상(像)을 나타낸 사진이고, 도 15(b)는, 종래의 CNT의 SEM상을 나타낸 사진이다. 도 15(a) 및 도 15(b)에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 CNT에서는, CNT 주위에 존재하는 비결정성 탄소가 매우 적고, 종래의 CNT에서는, CNT 주위에 존재하는 비결정성 탄소가 매우 많다. 이 때문에, 종래의 CNT에서는, 그래핀 시트가 불규칙하게 만곡된 직선성이 낮은 CNT로 되어 있는데 반해, 본 발명의 CNT에서는, 그래핀 시트가 깨끗한 층상 구조로 되어 있어, 매우 직선성이 높은 CNT로 되어 있다.
- <76> 또한, CNT 주위에 형성된 비결정성 탄소층의 두께는, CNT의 직경에 대해서 10% 이하인 것이 바람직하다. 이 경우, 보다 직선성이 높은 CNT로 할 수 있다.
- <77> 이와 같이 결정성이 높은 CNT는 직선성이 높은 CNT가 된다. CNT의 직선성이 높아지면 CNT 간의 상호작용이 강해진다. 이 때문에, 이러한 결정성이 높은 CNT를 포함하는 브러시 형상 CNT를 사용함으로써, 강도가 높은 집합체를 용이하게 제작하는 것이 가능해진다. 또한, 결정성이 높은 직선적인 CNT는, 후술하는 본 발명에 관계되는 제조방법을 사용함으로써 제조할 수 있다.
- <78> 또, 상기 CNT는 그래핀 시트의 층수가 2층 이상 20층 이하인 것이 바람직하다. 그래핀 시트의 층수가 많아지면, 후에 생성되는 집합체의 강도를 높게 할 수 있다. 한편, 그래핀 시트의 층수가 20층을 넘으면, 반대로 집합체에 유연성이 없어져서, 일정한 힘이 가해졌을 때에 꺾여버릴 가능성이 있다.
- <79> [탄소계 미세 구조물군의 제조방법]
- <80> 본 발명의 브러시 형상 CNT는, 촉매화학 기상성장법(CCVD법;Catalyst Chemical Vapor Deposition)에 의해 제작할 수 있다. CCVD법은 반응실 내에 촉매체를 배치하고, 반응실 내에 캐리어 가스 및 원료가스를 공급하여, 이 촉매체의 표면에 CNT를 성장시키는 방법이다. 이하, CCVD법에 의해 CNT를 성장시켜서, 브러시 형상 CNT를 제작하는 방법에 대해서 설명한다.
- <81> 도 2는, 브러시 형상 CNT를 제작하는 장치(1)의 개략구성을 나타낸 도이다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 반응실(2) 내에는 촉매체(3)가 배치되어 있다. 촉매체(3)는 촉매를 표면에 형성한 기초체(base material)로, 그 기초체의 형상은 기관, 다층기관, 원통체, 다면체, 펠릿, 분말체 등 여러가지 형태가 있다. 또한, 사용되는 촉매로서는, 예를 들어 철, 코발트, 니켈, 철합금, 코발트 합금, 니켈 합금, 철산화물, 코발트 산화물, 니켈 산화물, 또는 이들의 조합 등 각종 공지의 촉매를 사용할 수 있다.
- <82> 그리고, 반응실(2) 내에 캐리어 가스 및 원료가스를 공급한다. 도 3은 캐리어 가스 및 원료가스를 반응실(2)로 공급하는 공정을 나타낸 도이다. 캐리어 가스는 제 1용기(4) 및 제 2용기(5)에 저장되어 있다. 제 1용기(4) 내의 캐리어 가스는, 질량 유량 제어기로 이루어지는 제 1유량 제어기(6)에 의해 기본 유량으로 조절되고 반응실

(2)로 공급된다. 또, 제 2용기(5) 내의 캐리어 가스는, 질량 유량 제어기로 이루어지는 제 2유량 제어기(7)에 의해 소정 유량으로 조절되고, 전자식 3웨이 밸브(8)를 개재하여 반응실(2)로 공급된다.

- <83> 캐리어 가스로서는, He, Ne, Ar, N₂, H₂ 등의 가스를 사용할 수 있다. 캐리어 가스는 원료가스를 반송하는 가스로, 원료가스가 반응에 의해 소모되는데 반해, 캐리어 가스는 완전 무반응으로 소모되지 않는 가스이다.
- <84> 원료가스는 제 3용기(9)에 저장되어 있다. 제 3용기(9) 내의 원료가스는, 질량 유량 제어기로 이루어지는 제 3 유량 제어기(10)에 의해 소정 유량으로 조절되고, 전자식 3웨이 밸브(11)를 개재하여 반응실로 공급된다.
- <85> 원료가스로서는, 탄화수소, 유황함유 유기가스, 인함유 유기가스 등의 유기가스를 사용할 수 있다. 원료가스는 생성할 CNT의 구조에 맞추어 적절하게 선택하면 된다. 이들 유기가스 중에서도 여분의 물질을 생성하지 않는 이 점 때문에 탄화수소가 바람직하게 사용된다.
- <86> 상기 탄화수소로는, 메탄, 에탄 등의 알칸 화합물, 에틸렌, 부타디엔 등의 알켄 화합물, 아세틸렌 등의 알킨 화합물, 벤젠, 톨루엔, 스틸렌 등의 아릴 탄화수소 화합물, 인덴, 나프탈렌, 페난트렌 등의 축합고리를 갖는 방향족 탄화수소, 시클로프로판, 시클로헥산 등의 시클로파라핀 화합물, 시클로펜텐 등의 시클로올레핀 화합물, 스테로이드 등의 축합고리를 갖는 지환식 탄화수소 화합물 등을 사용할 수 있다. 또, 이상의 탄화수소 화합물을 2종 이상 혼합한 혼합 탄화수소 가스를 사용하는 것도 가능하다. 상기 탄화수소 화합물 중에서도, 특히, 아세틸렌, 알릴렌, 에틸렌, 벤젠, 톨루엔이 바람직하게 사용된다.
- <87> 상기 전자식 3웨이 밸브(8, 11)는, 자동밸브 제어기의 작용에 의해 차단상태와 공급상태의 2방향으로 제어된다. 즉, 캐리어 가스와 원료가스는, 차단상태에서는 보조배기관을 개재하여 배기되고, 공급상태에서는 반응실에 공급되도록 되어 있다. 전자식 3웨이 밸브(8)가 공급상태인 경우에는, 전자식 3웨이 밸브(11)가 차단상태로 되어 있다. 한편, 전자식 3웨이 밸브(8)가 차단상태인 경우에는, 전자식 3웨이 밸브(11)가 공급상태로 되어 있다.
- <88> 또, 이들 전자식 3웨이 밸브(8, 11)는, 0.1s 이하의 응답시간을 갖고 있다. 또한, 제 1용기(4)에서 반응실(2)로 공급되는 캐리어 가스의 유량은, 항상 기본 유량이 되도록 제어되고 있음과 동시에, 제 2용기(5)에서 반응실(2)로 공급되는 캐리어 가스의 유량 및 제 3용기(9)에서 반응실(2)로 공급되는 원료가스의 유량은, 항상 같은 유량이 되도록 제어되고 있다. 따라서, 차단상태와 공급상태의 전환은 순식간에 이루어져, 항상 일정 유량의 가스를 반응실(2)로 공급하게 된다.
- <89> 예를 들어, 제 1용기(4)에서 공급되는 캐리어 가스의 기본 유량을 X(cm³/s(normal))로 하고, 제 2용기(5)에서 공급되는 캐리어 가스의 유량 및 제 3용기(9)에서 공급되는 원료가스의 유량을 Y(cm³/s(normal))로 한다.
- <90> 도 4에 나타난 바와 같이, 반응실(2)에는, 제 1용기(4)에서 공급된 캐리어 가스가 항상 X(cm³/s(normal))로 공급되고 있다. 또, 브러시 형상 CNT를 제조하지 않는 동안에는, 전자식 3웨이 밸브(8)가 공급상태로 되어 있고, 전자식 3웨이 밸브(11)가 차단상태로 되어 있다. 따라서, 제 2용기(5)에서 유량 Y(cm³/s(normal))로 캐리어 가스가 공급되고 있다. 이 경우, 반응실(2) 내에는 유량 X+Y(cm³/s(normal))의 가스가 공급되고 있다.
- <91> 한편, 브러시 형상 CNT를 제조하는 동안에는, 전자식 3웨이 밸브(8)가 차단상태로 되어 있고, 전자식 3웨이 밸브(11)가 공급상태로 되어 있다. 따라서, 제 3용기(9)에서 유량 Y(cm³/s(normal))로 원료가스가 공급되고 있다. 이 경우에 있어서도, 반응실(2) 내에는 유량 X+Y(cm³/s(normal))의 가스가 공급되고 있다. 즉, 반응실(2)에는 항상 일정 유량의 가스가 공급되고 있다.
- <92> 또한, 반응실(2)은 CNT를 가장 성장시키기 쉬운 온도영역으로 가열되어 있고, 원료가스는 촉매체(3)의 근방에서 열분해한다. 그리고, 분해물이 촉매체(3)의 표면에서 CNT로서 성장한다.
- <93> 다음에, 상기 장치(1)를 사용하여 브러시 형상 CNT를 제작하는 방법에 대해서 구체적으로 설명한다. 촉매체(기관)(3)로서, 표면에 4nm의 철 촉매막이 형성된 Si기관을 사용한다. 캐리어 가스로서 He가스를 사용하고, 원료가스로서 C₂H₂가스를 사용한다. 제 1용기(4)의 He가스의 기본 유량을 0.93cm³/s(normal)로 하고, 제 2용기(5)의 He 가스 및 제 3용기(9)의 C₂H₂가스의 소정 유량을 3.11cm³/s(normal)로 한다.
- <94> 우선, 상기 기관(3)을 반응실(2)의 중앙에 배치한다. 그리고, 반응실(2)을 700℃까지 가열한다. 이 때, 전자식 3웨이 밸브(8)가 공급상태로 되어 있고, 반응실(2) 내에는 4.04cm³/s(normal)의 He가스가 공급되고 있다. 그 후, 전자식 3웨이 밸브(8)를 차단상태로 하고, 동시에 전자식 3웨이 밸브(11)를 공급상태로 한다. 그로 인해, 반응실(2) 내에는 3.11cm³/s(normal)의 C₂H₂가스와 0.93cm³/s(normal)의 He가스가 공급된다. 즉, 이 경우 C₂H₂가스의

농도는 76.9%이다. 또, C₂H₂가스의 공급시간은 0.8초로 한다. C₂H₂가스의 공급 후, 가스가 반응실(2)을 통과하는 5분 후에 온도를 낮춘다. 그로 인해, C₂H₂가스 중의 탄소원자가 기관(3)상에서 성장하여, 브러시 형상 CNT가 제작된다.

- <95> 여기에서, 브러시 형상 CNT를 제작할 때에 있어서의 CNT의 성장속도와 원료가스의 농도의 관계에 대해서 도 5를 바탕으로 설명한다. 도 5에 나타낸 바와 같이, 원료가스의 농도를 상승시킬수록 CNT의 성장속도는 증가한다. 이것은, 원료가스가 기관에 도달했을 때의 원료가스의 농도변화가 보다 급격해져 있기 때문이라고 생각된다. CNT의 성장속도가 빠르므로, 제작시간을 단축할 수 있음과 동시에, 긴 CNT를 형성할 수 있다.
- <96> 한편, CNT의 밀도는, 원료가스의 농도를 23%에서 76.9%까지 상승시키면, 2×10^{10} 개/cm²~ 7×10^{11} 개/cm²까지 변화한다. 따라서, 원료가스의 농도가 높을수록 고밀도의 CNT를 형성할 수 있음을 알 수 있다.
- <97> 이러한 사실로부터, 브러시 형상 CNT를 제작할 때의 원료가스 농도는, 수십% 이상인 것이 바람직하다. 구체적으로는 23% 이상, 바람기는 70% 이상인 것이 바람직하다. 이 경우, CNT를 길게 성장시킬 수 있음과 동시에 고밀도로 형성할 수 있다.
- <98> 또, 원료가스의 공급시간을 길게 한 경우에는, CNT의 성장시간을 길게 할 수 있다. 이 때문에, 원료가스의 공급시간을 제어함으로써, 보다 긴 CNT를 형성하는 것이 가능해진다. 단, 이 경우 CNT의 직경도 두꺼워진다. 따라서, 원료가스의 공급시간은, 원료가스의 농도와 CNT의 길이 및 두께를 고려하여 적절하게 설정하면 되지만, 0.001초~60초의 범위 내인 것이 바람직하다.
- <99> 제작한 브러시 형상 CNT의 주사형 전자현미경(SEM)상을 나타낸 사진(화상)을 도 6(a) 및 도 6(b)에 나타낸다. 도 6(b)는 도 6(a)를 확대한 상이다. 도 6(a) 및 도 6(b)에 나타낸 바와 같이, 브러시 형상 CNT의 각 CNT는 매우 직선성이 높고, 길이가 170 μ m 정도까지 성장해 있음을 알 수 있다. 또한, CNT의 밀도는 적어도 1×10^{10} 개/cm² 이상으로 추정된다.
- <100> 본 실시예에 있어서, 상기 CNT의 밀도 측정은, SEM상 및 TEM상을 관찰함으로써 이하와 같이 실행된다.
- <101> 우선, 도 6(a) 또는 도 6(b)에 나타낸 바와 같은, 브러시 형상 CNT의 SEM상 중에서 동일 콘트라스트 부분의 CNT에서 착안한다. 여기에서, 동일 콘트라스트 부분이란 SEM상 중에 나타난 CNT의 농도가 거의 일정한 부분을 가리킨다. 이 부분은 CNT 밀도가 거의 일정하다고 추측되는 부분이다.
- <102> 그리고, 상기 동일 콘트라스트 부분의 CNT의 폭을 측정한다. 그로 인해, 동일 콘트라스트 부분의 CNT의 직경을 추정할 수 있다. 또한, 이 부분에 존재하는 CNT의 개수를 측정한다. 그로 인해, 동일 콘트라스트 부분에 있어서의 CNT 밀도를 추정할 수 있다. 또한, SEM상에서 관찰되는 CNT는 복수의 CNT가 번들된(다발이 된) 상태의 것이다(번들 형상 CNT). 이 때문에, SEM상에서 추정된 밀도는 단위 면적당 존재하는 번들 형상 CNT의 개수를 나타내고 있다.
- <103> 다음에, 상기 직경 및 밀도를 추정한 부분의 CNT를 TEM상으로 관찰한다. 도 16(a) 및 도 16(b)는 상기 CNT의 TEM상을 나타낸 사진이다. 이 TEM상에서는, 상기 SEM상에서 관찰된 번들 형상 CNT에 있어서의, 번들되어 있는 각 CNT를 관찰할 수 있다. 이 때문에, TEM상을 관찰함으로써 상기 SEM상에서 1개로 관찰된 번들 형상 CNT에, 몇 개의 CNT가 포함되어 있는가를 측정한다.
- <104> 상기 SEM상의 관찰에 있어서, 동일 콘트라스트 부분의 CNT의 직경과 이 부분에 존재하는 번들 형상의 CNT 개수가 측정되어 있기 때문에, TEM상의 관찰로 번들 형상 CNT에 포함되는 CNT의 개수를 측정함으로써, 단위면적당 존재하는 CNT의 개수를 측정할 수 있다. 즉, CNT의 밀도를 측정할 수 있다.
- <105> 또, 본 발명에 관계되는 제조방법을 사용함으로써, 상술한 높은 결정성을 갖는 CNT를 만드는 것이 가능해짐과 동시에, 높은 결정성의 CNT로 이루어지는 브러시 형상 CNT를 만들 수 있다.
- <106> [탄소계 미세 구조물의 집합체]
- <107> 다음에, 본 발명에 관계되는 탄소계 미세 구조물의 집합체에 대해서 설명한다. 본 발명의 집합체는 복수의 CNT가 동일 방향으로 배향되어 있음과 동시에, 그 배향방향을 따라 집합된 것이다. 여기에서 「동일 방향으로 배향된다」란, 모든 탄소계 미세 구조물이, 각 길이방향이 동일한 방향으로 되도록 집합되어 있는 것을 의미하고 있다. 또한, 탄소계 미세 구조물은 반드시 직선적인 구조를 갖고 있는 것은 아니고, 다소 만곡된 상태로 되어 있는 것이 많지만, 길이방향이란 그 구조물의 양단을 잇는 방향이면 되고, 탄소계 미세 구조물의 실질적인 방향을

의미한다.

- <108> 또, 본 발명의 집합체는 복수의 CNT가 서로 얽혀서 다발형상으로 되어 있다. 따라서, 본 발명의 집합체는 동일 방향으로 배향된 복수의 CNT가 다발형상으로 되어서 길이방향으로 연장된 구성을 갖고 있다. 이하에서는 설명의 편의상, 이 구성을 갖는 집합체를 「CNT 로프」라고 칭한다.
- <109> 또한, 본 발명의 집합체는 상기 배향방향에 대해서 직각방향으로도 집합된 집합체를 포함한다. 배향방향에 대해서 직각방향이란, 이른바 CNT 로프의 길이방향에 대해서 직각방향(횡방향)이다. 따라서 이 경우, 길이방향으로 배향된 CNT 로프가 더욱더 횡방향으로 집합된 구성을 갖고 있어, 평면적인 퍼짐을 갖는 집합체가 된다. 이 구성은 CNT 로프가 더욱더 변 방향으로 집합된 구성으로도 표현할 수 있다. 이하에서는 설명의 편의상, 이 구성을 갖는 집합체를 「CNT 시트」라고 칭한다.
- <110> 도 1(a), 도 1(b) 및 도 7(a), 도 7(b)에 본 발명의 CNT 로프를 나타낸다. 도 1(a), 도 1(b)는 약 20cm 정도 길이의 CNT 로프이고, 도 7(a), 도 7(b)는 약 30cm 정도 길이의 CNT 로프이다. 이들 도면에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 CNT 로프는 육안으로도 충분히 확인할 수 있는 실모양의 물질이다.
- <111> 이 CNT 로프의 상세한 구성에 대해서 설명한다. 도 8은 도 1(a), 도 1(b)에 나타낸 CNT 로프의 SEM상이다. 도 8의 (b) 및 (c)는 도 8의 (a)에 나타낸 CNT 로프의 일부분을 확대한 SEM상이고, 도 8의 (d)는 도 8의 (c)에 나타낸 CNT 로프의 일부분을 확대한 SEM상이다.
- <112> 도 8에 나타낸 바와 같이, CNT 로프는 복수의 CNT가 다발로 되어 있다. 즉, 개개의 CNT가 번들됨(다발이 됨)으로써 구성되어 있다. 이 CNT 로프의 평균 직경은 약 50 μ m 정도이다. 또한, CNT 로프를 구성하는 1개의 섬유형상 구조물의 직경은 약 50nm이다. 이에 반해서, 지금까지 투과형 전자현미경(TEM)으로 관찰된 브러시 형상 CNT에 있어서의 각 CNT 직경은 10nm~20nm 정도이다. 따라서, CNT 로프는 개개의 CNT가 번들됨으로써 형성되어 있는 것을 알 수 있다.
- <113> 또한, 브러시 형상 CNT에 있어서 개개의 CNT의 평균 길이는 수십 μ m 정도인데 반해, 본 발명의 CNT 로프는 20cm 또는 30cm의 길이로 할 수 있고, 브러시 형상 CNT에 있어서의 CNT 밀도를 제어함으로써 50cm 이상의 길이의 CNT 로프로 할 수도 있다. 이것은, 개개의 CNT가 동일 방향으로 배향되면서 길이방향으로 연속적으로 번들되어 있기 때문이다. 즉, 본 발명의 CNT 로프는 개개의 CNT가 번들되어 있음과 동시에, 동일 방향으로 배향된 구성을 갖고 있다.
- <114> 번들되어 있는 CNT는, 서로 반데르발스 힘에 의해 결합되어 있는 부분도 있다. 그로 인해, CNT는 강한 상호작용에 의해 결합한다. 이 때문에, CNT 로프는 높은 강도를 갖게 된다. 또한 번들되어 있는 CNT를 물리적 또는 화학적으로 결합시키면, 한층 더 높은 강도를 갖는 CNT 로프로 할 수 있다.
- <115> 또, CNT 시트는 상기의 CNT 로프가 평면적으로 집합된 것으로, 이른바 CNT 로프가 시트형상으로 된 것이다. 따라서, CNT 로프는 개개의 CNT 번들에 의해 구성되어 있다. 단, CNT 시트는 개개의 CNT가 동일 방향으로 배향되면서 길이방향으로 연속적으로 번들되어 있는 것에 추가하여, 횡방향으로도 번들되어 있다. 도 9는 CNT 시트를 나타낸다. 도 9에 나타낸 CNT 시트는 폭이 4mm로 되어 있고, 시트형상으로 형성되어 있음을 알 수 있다.
- <116> 본 발명의 CNT 로프는, 결정성이 높은 CNT를 포함하는 브러시 형상 CNT를 사용하여 제작되기 때문에, 결정성이 높은 CNT 로프가 된다. 즉, 직선성이 높은 CNT 로프로 할 수 있다. 또한, 상기 브러시 형상 CNT는, CNT가 고밀도로 형성되어 있기 때문에 긴 CNT 로프를 제작할 수 있음과 동시에, 강도가 높은 CNT 로프를 제작하는 것이 가능해진다.
- <117> 여기에서, 본 발명의 CNT 로프의 강도에 대해서 설명한다. 도 17(a) 및 도 17(b)는, 본 발명의 CNT 로프의 강도를 측정하고 있는 상태를 나타낸 사진(화상)이고, 도 17(c) 및 도 17(d)는, 종래의 CNT 로프의 강도를 측정하고 있는 상태를 나타낸 사진(화상)이다. 또한, 도 17(a), 도 17(b) 및 도 17(c), 도 17(d)는 모두 CNT 로프의 강도(기계적 특성)를 공진법으로 측정된 상태를 나타내고 있다.
- <118> 도 17(a)는 정지한 상태의 본 발명의 CNT 로프를 나타내고, 도 17(b)는 이 CNT 로프를 공진시킨 상태를 나타내고 있다. 한편, 도 17(c)는 정지한 상태의 종래의 CNT 로프를 나타내고, 도 17(d)는 이 CNT 로프를 공진시킨 상태를 나타내고 있다. 도 17(b) 및 도 17(d)에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 CNT 로프는, 종래의 CNT 로프와 비교해서 공진하는 폭이 작고 강도가 높은 것을 알 수 있다. 또, 공진법을 사용한 경우의 영률(Young's modulus)은 이하의 식(1)으로 나타낸다.

$$Y=(64\pi^2\rho/1.875^4)\times(f_0^2L^4/d_0^2)\cdots(1)$$

단, f_0 :공진주파수, ρ :밀도, L:길이, d_0 :외경(단, >>내경의 제곱값)이다.

상기 식(1)을 사용하여 영률을 산출하면, 종래의 CNT 로프에서는 $Y=0.1(\text{TPa})$ 인데 반해, 본 발명의 CNT 로프에서는, $Y=0.8(\text{TPa})$ 이다. 즉, 종래의 CNT 로프(결합이 많고, 굴곡이 큰 CNT 로프)는, 영률이 작고 강도가 작다는 것이 기계적 특성의 검사에서도 알 수 있다.

[탄소계 미세 구조물 집합체의 제조방법]

다음에, 본 발명의 CNT 로프의 제조방법에 대해서 설명한다. CNT 로프는 브러시 형상 CNT로 제작할 수 있다.

브러시 형상 CNT는, 상술한 바와 같이 기관 상에 제작된다. CNT 로프를 제조할 때에는 우선 이 기관을 벽개(劈開)한다. 그로 인해, 벽개된 부분의 기관에 형성된 CNT가 노출된다. 그리고, 이 노출된 CNT 중 하나 이상을 핀셋 등으로 집어서 잡아당긴다. 그로 인해, 인접한 CNT가 연속적으로 얽히면서 인출된다. 잡아당기는 방향은 CNT를 기관에서 뽑아내는 방향이면 된다.

인접한 1개 또는 여러개의 CNT는 반데르발스 힘에 의해 결합되어 있다. 이 중 적어도 1개를 잡아당김으로써, 인접한 CNT가 번들되면서 잡아당겨지고, 이것이 연속적으로 일어난다. 그리고, 계속 잡아당김으로써 복수의 CNT가 다발로 된 CNT 로프가 된다.

이와 같이, 동일 방향으로 성장한 브러시 형상 CNT를 잡아당겨, 연속적으로 CNT를 뽑아내는 것만으로, 각 CNT가 동일 방향으로 배향된 CNT 로프를 얻을 수 있다. 이 때문에 CNT의 배향제어가 용이하다.

CNT 로프의 제조에 따라 브러시 형상 CNT는, 스웨터의 털실을 풀 듯이 기관 끝부터 순서대로 벗겨져 간다. 도 10(a)는 CNT 로프를 제조한 후의 브러시 형상 CNT의 SEM상을 나타낸다. 도 10(a)에 나타낸 바와 같이, CNT가 풀어져서 아랫면의 Si기관이 드러나 있다.

또, 기관 표면에 가까운 브러시 형상 CNT는 도 10(b)에 나타낸 바와 같이, CNT가 기관에 대해서 수평방향으로 배향되고, 시트형상으로 되어 있다. CNT 로프를 제조할 때에는, 이들이 번들되어 1개의 로프형상으로 된다. 이 경우의 CNT 로프의 SEM상을 도 10(c), 도 10(d)에 나타낸다.

또한, CNT 시트를 제조하는 경우에는 브러시 형상 CNT로부터 CNT를 잡아당길 때, 잡아당기는 CNT의 개수를 많게 하면 된다. 상술한 바와 같이, 브러시 형상 CNT의 기관 표면에 가까운 부분에서는, CNT가 시트형상으로 되어 있다. 이 시트형상의 CNT를, 시트형상인 채로 잡아당김으로써 CNT 시트를 제조할 수 있다. 따라서, 잡아당길 때에 집는 CNT의 개수를 변경함으로써, 시트의 크기를 적절하게 바꿀 수 있다.

또, CNT 시트는, 기관을 벽개할 때에, 벽개에 의해 분열된 기관들을 잡아당김으로써 제조할 수도 있다. 이 경우, 기관들의 잡아당김에 의해 각 기관에 형성된 CNT가 서로 당긴다. 그로 인해, CNT가 연속적으로 풀어져 가서, CNT가 한 방향으로 배열된 CNT 시트를 제조할 수 있다.

또한, 브러시 형상 CNT에 있어서의 CNT의 밀도에 따라 CNT 로프나 CNT 시트의 번들 상태를 바꿀 수 있다. 따라서, CNT 로프나 CNT 시트의 용도 등에 따라서 브러시 형상 CNT의 밀도를 제어하면, 희망하는 번들상태로 된 CNT 로프나 CNT 시트를 얻을 수 있다.

본 발명에서는, CNT가 고밀도로 형성된 브러시 형상 CNT를 사용하고 있기 때문에, CNT 로프나 CNT 시트의 길이를 길게 할 수 있다. 여기에서, 브러시 형상 CNT의 CNT 밀도와 CNT 로프의 길이의 관계에 대해서 설명한다. 도 18은 브러시 형상 CNT의 CNT 밀도와, 브러시 형상 CNT로부터 인출할 수 있는 CNT 로프의 길이의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 18에 나타낸 바와 같이, 브러시 형상 CNT의 CNT 밀도가 1×10^9 개/ cm^2 정도로 되면, CNT를 꺼낼 수 있게 된다. 즉, CNT 로프를 제작할 수 있게 된다. CNT 밀도가 높아짐에 따라 제작할 수 있는 CNT 로프의 길이도 길어진다. CNT 밀도가 1×10^{10} 개/ cm^2 를 넘는 정도의 밀도로 되면, 10cm~40cm 정도의 길이의 CNT 로프를 제작할 수 있게 된다.

단, 본 발명에서는 상기 제조방법을 사용함으로써, 1×10^{11} 개/ cm^2 이상의 CNT 밀도를 갖는 브러시 형상 CNT를 제작하는 것이 가능하고, 도 18에 나타낸 바와 같이, CNT 밀도가 1×10^{11} 개/ cm^2 이상이 되면, 50cm 이상의 길이의

CNT 로프를 제작할 수 있게 된다.

- <135> 즉, 본 발명의 제조방법을 사용함으로써, 고밀도이면서 고결정성의 브러시 형상 CNT를 제작하는 것이 가능해지고, 고밀도이면서 고결정성의 브러시 형상 CNT를 사용함으로써, 길고 강한 CNT 로프를 제작하는 것이 가능해진다.
- <136> 또, CNT 로프나 CNT 시트를 제조할 때에는, 복수의 CNT를 여러가지 방법에 의해 견고하게 결합시켜도 된다. 여러가지 방법이란, 예를 들어, 복수의 CNT를 물리적 또는 화학적으로 결합시키는 방법을 들 수 있다. 상술한 바와 같이, 인접한 CNT는 반데르발스 힘에 의해 결합되어 있지만, 보다 견고하게 결합시킴으로써, 더 한층 강도가 높은 CNT 로프나 CNT 시트를 얻을 수 있다.
- <137> 복수의 CNT를 물리적 또는 화학적으로 결합시키는 방법으로서, 예를 들어, 연사처리나 고온 어닐링 처리, 화학처리 등을 들 수 있다. 연사처리란, CNT를 강하게 꼬는 처리방법을 말한다. 또, 고온 어닐링 처리란, CNT를 각종 가스 중에서 고온으로 가열하는 처리방법을 말한다. 화학처리란, CNT 간을 풀러린이나 관능기의 도입에 의해 물리적 결합이나 화학적 결합을 시키는 처리방법을 말한다.
- <138> [탄소계 미세 구조물 집합체의 이용]
- <139> 본 발명에 관계되는 탄소계 미세 구조물 집합체는, 상기의 구성과 물성을 갖기 때문에 여러가지 용도로 사용할 수 있다. 예를 들어, 집합체를 적층 매트릭스 형상 구조체물질, 금속담지체, 표면수식물질, 연사형상 구조물, 친형상 구조물, 코일형상 구조물로서 사용하는 것이나, 집합체를 보강재, 전선, 도선, 센서, 투명도전체, 블레이드, 모터, 투명전자파 흡수재, 건축자재, 진동판, 슬라이드 부재, 인공근육, 의복, 낚싯줄, 광흡수재, 반사판, 부직포, 인공유전체용 매체, 잉크, 도료, 내열재 또는 내마모재로서 사용할 수 있다. 이하에 구체적으로 설명한다.
- <140> (적층 매트릭스 형상 구조체물질)
- <141> 본 발명의 CNT 로프나 CNT 시트는 방향성(이방성)을 갖고 있다. 이 때문에, 본 발명의 CNT 로프나 CNT 시트에 수지 등을 함침 또는 혼합시킴으로써, 배향된 매트릭스를 갖는 시트형상 성형품(프리프레그)을 제조할 수 있다.
- <142> 프리프레그는 이하의 방법에 의해 제조할 수 있다. 우선, 도 13(a)에 나타낸 바와 같이, CNT 로프나 CNT 시트를 필름형상 또는 시트형상으로 한다. 그리고, 도 13(b)에 나타낸 바와 같이, 이것에 액상의 수지나 용매에 용해시킨 수지를 함침시키고 경화, 혹은 용매를 증발시킨다. 그로 인해, 프리프레그가 얻어진다. 또, CNT 로프나 CNT 시트에 수지를 함침시킨 경우에는, 성형품으로서 수지시트를 얻을 수 있다.
- <143> 프리프레그는 탄소섬유나 유리섬유로 이루어지는 강화 수지시트로 응용할 수 있다. 예를 들어, 경량으로 고성능이 요구되는 항공우주 용도나, 자동차재료 용도, 소형선박 용도, 스포츠 용도 등에 사용할 수 있다.
- <144> 또, 도 13(c)에 나타낸 바와 같이, 얻어진 프리프레그를 적층시킴으로써, 적층체로서의 적층 매트릭스 형상 구조체물질을 얻을 수 있다. 프리프레그의 적층은, 각 시트에 있어서의 CNT의 배향방향을, 임의의 각도로 적절하게 변경하여 실행할 수 있다. 이 배향방향을 적절하게 변경하여 적층함으로써, 고강도의 적층체나, 이방 도전성의 적층체, 고열전도성의 적층체 등 여러가지 용도에 따른 적층체를 제조하는 것이 가능해진다.
- <145> CNT 로프나 CNT 시트를 사용한 적층체는, 종래의 유리섬유나 탄소섬유를 사용한 프리프레그와 비교하여, 현저히 얇게 하는 것이 가능하다. 이 때문에, 매우 얇은 필름의 강도, 전기전도, 열전도 등의 기능을 부여할 수 있어, 단순히 고강도재료 용도뿐만 아니라, 전자 디바이스(예를 들어, IC나 CPU 등)의 적층기판의 일부에 응용되는 것을 기대할 수 있다. 최근의 전자 디바이스는, 고집적화와 대용량화가 진행되고 있기 때문에 방열의 문제를 안고 있지만, 상기 적층체를 사용하여 고열전도성을 살린 이방성 고열전도 필름으로 하면, 적층기판의 방열성의 개선을 기대할 수 있다.
- <146> (금속담지체)
- <147> 또, 집합체에 금속을 담지시킴으로써, 표면적이 큰 금속담지체로 할 수 있다. CNT 로프나 CNT 시트는, 상당히 수가 많고 극세의 CNT가 같은 방향으로 배향되어 다발형상으로 된 것이다. 이 때문에, 비표면적(m^2/g)이 크고 다량의 금속을 담지시킬 수 있다. 그로 인해, 고성능, 고효율, 고활성의 재료를 제작할 수 있다. 또, CNT 로프의 튜브형상(직경과 길이)이 균일하기 때문에, 담지금속의 분산성이 좋다는 이점도 있다.
- <148> 예를 들어, CNT 로프에 Pt, Pd, Ni 등의 금속촉매(미립자 형상)를 담지시킴으로써, 고성능·고효율·고활성의 촉매재료와, 가스필터 등의 가스 반응재료로 이용할 수 있다. 가스필터로서 사용한 경우에는, 압력손실(가스저

향)을 작게 할 수 있다. 또, 예를 들어 CNT 로프에 Pt 등의 미립자금속을 담지시킴으로써, 다이렉트 메탄올형 연료전지의 전극재료로 이용할 수 있다. 이 경우, 에너지 밀도가 높은 연료전지로 할 수 있다.

- <149> 여기에서, CNT 로프에 Pt를 담지시키는 방법의 일례에 대해서 설명한다. 백금산 수용액(H_2PtCl_6)에 H_2O_2 , $NaHSO_3$ 을 첨가하여 Pt콜로이드를 제작한다. 제작한 Pt콜로이드 중에 CNT 로프를 1개씩 침지시킨 후에, 온도 300°C, 시간 5~7시간 가열하여 Cl를 제거한다. 그로 인해, CNT 로프의 Pt담지물이 얻어진다.
- <150> CNT 로프나 CNT 시트의 금속담지체는, 가스필터 외에도, 분자필터, 액체필터, 차음(遮音)용필터, 편광필터 등에 이용할 수도 있다. 또, 가스흡착제 등의 여러가지 흡착제에도 이용할 수 있다.
- <151> 또한, CNT 로프나 CNT 시트의 금속담지체는 전극으로도 이용할 수 있다. 이 전극은 연료전지, 이차전지, 슈퍼커패시터 등에 사용할 수 있다. 표면적이 큰 CNT 로프 각 1개에 금속을 담지시킴으로써 금속담지량의 제어가 가능하다. 또, 전극재료를 만들 때, CNT 로프의 간격을 제어함으로써 전극재료 중 금속밀도의 향상이나 밀도의 균일화가 가능해진다. 또한, CNT 로프의 조합을 변경하고 로프의 직경을 제어함으로써, 전극재료의 설계제어가 가능하기 때문에, 담지시키는 금속량의 삭감이 가능해진다. 이것은 에너지 밀도가 큰 커패시터 설계를 가능하게 한다.
- <152> 또한, 전극은, 예를 들어 금속을 담지한 CNT 로프를 PTFE(폴리테트라 플루오르 에틸렌)막 상에 정렬시킴으로써 얻을 수 있다.
- <153> (표면수식물질)
- <154> 또, 집합체의 표면에 수식(修飾)을 실시함으로써, 표면수식을 실시한 실모양 물질이나 시트형상 물질로 할 수 있다. 표면수식이란, CNT 로프나 CNT 시트의 표면에 유기관능기를 결합시키거나, 어떤 기능성박막을 부착(도포)시키는 것이다. 그로 인해, CNT 로프나 CNT 시트에 대해서, CNT 로프나 CNT 시트만으로는 발휘할 수 없는 어떤 기능을 부여할 수 있다.
- <155> 구체적으로는, CNT 로프나 CNT 시트 간에 관능기, 풀러린, CNT 등을 개재하여, 이들을 화학적으로 결합시킴으로써, 강도, 전기전도, 열전도 등의 기능을 보다 높은 실모양 물질이나 시트형상 물질을 제조하는 것이 가능해진다.
- <156> 관능기로서는, 예를 들어, 니트로기(-NO₂), 술폰기(-SO₃H), 카르복실기(-COOH), 카르보닐기(>C=O), 에테르기(C-O-C), 페놀성 수산기(-OH) 등을 들 수 있다. 이들 중 어느 하나의 관능기를 도입한 CNT 로프나 CNT 시트를 적절하게 조합함으로써, 이온교환막 등에 이용하는 것이 가능해진다.
- <157> 또, 예를 들어, 풀러린은 플라즈마, 광, 전자선, X선, 열에 의해 중합하는 것이 알려져 있다. 본 발명의 CNT 로프나 CNT 시트의 CNT 간에 풀러린을 개재시키고, 상기 수법에 의해 중합시킴으로써 CNT 로프나 CNT 시트의 기능을 향상시킬 수 있다.
- <158> 또, 이들 실모양 물질과 시트형상 물질을 포함하는(또는 서로 끈) 끈 형상, 혹은 시트형상 구조체를 제조할 수도 있다. 특히, 화학결합을 사용하여 실모양 물질을 서로 꼬면, 두껍게 할 수 있음과 동시에 강도를 향상시킬 수 있다.
- <159> (연사형상 구조물·천형상 구조물·코일형상 구조물)
- <160> 본 발명의 CNT 로프나 CNT 시트 복수개를 서로 꼬으로써 연사형상 구조물을 제작할 수 있다. 연사형상 구조물은, 복수의 CNT 로프나 CNT 시트를 회전시키면서 서로 꼬으로써 제작할 수 있다. 그로 인해, 고강도이면서 경량의 연사형상 구조물로 된다. 또 상술한 바와 같이, 표면수식된 CNT 로프나 CNT 시트를 사용함으로써, 더욱 고강도의 연사형상 구조물로 할 수 있다. 연사형상 구조물로서는, 예를 들어 끈이나 로프 등을 들 수 있다.
- <161> 또, 연사형상 구조물을 더욱 꼬으로써 천형상 구조물을 제작할 수 있다. 또, 천형상 구조물은 본 발명의 CNT 로프나 CNT 시트에, 액상의 수지나 용매에 용해시킨 수지를 함침시키고, 이것을 꼬아서도 제작할 수 있다. 이와 같이, 천형상 구조물은 CNT 로프나 CNT 시트로 이루어지는 끈이나 로프, 또는 수지를 함침시킨 CNT 로프나 CNT 시트를 편직함으로써 제작되는 천형상 또는 가죽형상의 구조물을 말한다.
- <162> 또, CNT 로프 또는 CNT 시트를 감아서 코일형상 구조물을 제작할 수 있다. 코일형상 구조물은 도 14에 나타낸 바와 같이, CNT 로프 또는 CNT 시트를, 예를 들어 보빈(등록상표)에 감음으로써 제작할 수 있다.
- <163> (보강재)

- <164> 본 발명의 CNT 로프나 CNT 시트는, 예를 들어, 시트형상이나 로프형상의 보강재, 탄소, FRB(Fiber Reinforced Plastics), FRM(Fiber Reinforced Metals), FRC(Fiber Reinforced Ceramics), C/C(Carbon/Carbon) 콤포지트, 광섬유, 타이어 등의 보강재로 이용할 수 있다. 또, 세라믹이나 금속 보강재 및 복합재 등에도 이용할 수 있다.
- <165> (전선·도선)
- <166> 현재, 일반적으로 사용되고 있는 전선은, 실모양의 구리선을 꼬아서 두꺼운 구리선으로 한 것을 사용하여 만들고 있다. 지금까지, 긴 CNT나 CNT 자신을 끈 긴 CNT를 제작하는 것은 곤란했었지만, 본 발명의 CNT 로프를 꼬으로써, CNT 로프의 길이와 두께를 제어하는 것이 가능해진다. 이 때문에, 본 발명의 CNT 로프나 CNT 시트는 전선이나 도선으로도 이용할 수 있다.
- <167> CNT의 저항은 구리의 저항보다도 낮다. 이 때문에, CNT 로프나 CNT 시트는, 고내전류용 전선이나 도선으로 바람직하게 이용된다. 또, CNT 로프나 CNT 시트는, 구리에 비해 전류밀도(단위면적당 전류밀도)가 높다. 그 중에서도 다층구조의 CNT는, 구리의 1000배 이상의 최대전류밀도를 갖기 때문에, 본 발명의 CNT 로프를 LSI중의 배선에 응용할 수도 있다. 또한, CNT 로프로 구성된 긴 도선을 만들어서, 고토오크·고출력 소형모터 등, 가는 도선에서 큰 전류가 필요한 경우에 유용하다. 또, CNT 로프는 종래의 금속선보다도 경량이기 때문에, 종래의 모터에 있어서의 구리선을 CNT 로프로 치환함으로써 경량화가 가능하다.
- <168> CNT를 전자 디바이스의 배선으로 사용하는 경우, 사이즈가 작고 취급이 어렵지만, 본 발명과 같이 CNT를 일방향으로 묶은 집합체로 하면, 배선으로서의 사용이 용이해짐과 동시에, 예를 들어, 보빈에 감은 상태로 공급하는 것도 가능해진다.
- <169> 또, 현재 사용되고 있는 세선(細線)은, 일반적으로 10 μ 의 L/S가 한계라고 생각되고 있다. 그러나, 방향성을 갖는 CNT 로프나 CNT 시트를 사용함으로써, 제어범위가 향상되고 나노오더의 세선을 생성하는 것이 가능해진다.
- <170> (센서)
- <171> 본 발명의 CNT 로프나 CNT 시트는 센서로서 사용할 수 있다. 센서로서는 유량센서, 압력센서, 가스센서 등을 들 수 있다. 유량센서는 센서부의 열량을 기체가 빼앗음으로써 유량을 검출하고 있다. 센서부에 CNT 로프나 CNT 시트를 사용함으로써 유량센서를 소형화하는 것이 가능해진다. 그로 인해, 소비전력을 저하시킬 수 있음과 동시에, 미소유량을 검출하는 유량센서도 제작할 수 있다.
- <172> 또, 압력센서로 사용되는 피라니(Pirani) 진공계는, 금속선에 기체분자가 입사되고, 분자가 운반해가는 열에너지에 의한 필라멘트의 온도변화를 저항변화로써 검출하고 있다. 금속선 대신에 CNT 로프나 CNT 시트를 사용함으로써, 소형 경량화가 가능해진다. 또, 소비전력도 저하될 수 있다. CNT 로프나 CNT 시트를 사용하면, 필라멘트의 직경을 작게 할 수 있기 때문에, 계측압력 영역을 넓힐 수 있다. 이 때문에 광대역의 진공계를 제작할 수 있다.
- <173> 가스센서의 센서부에 단층의 CNT로 이루어지는 것을 사용하는 것이 이상적이지만, 층수가 적은 CNT로 이루어지는 CNT 로프나 CNT 시트를 센서부에 이용할 수 있다. CNT는 그 측면이 π 전자로 덮여 있기 때문에, 극성의 가스 분자가 CNT에 흡착되면 π 전자를 끌어당긴다. 그로 인해, CNT 로프나 CNT 시트의 전기저항이 변화한다. 이 전기저항 변화는, 가스분자의 극성이 다르면 다른 전기저항값을 보이기 때문에 분자종을 검출할 수 있다. 또, CNT의 표면에 특정한 화학분자를 수식하면, 검출하는 분자종을 선택할 수 있는 가능성이 있어, 향후 프로브(검출기)로서의 이용을 기대할 수 있다.
- <174> (투명도전체)
- <175> 본 발명의 CNT 로프나 CNT 시트는, 종래의 CNT에 비해 높은 배향성과 높은 분산성을 갖고 있기 때문에 투명한 재료로 사용할 수 있다. 예를 들어, CNT의 밀도를 제어한 CNT 로프나 CNT 시트를, 구조체 내에 유지함으로써 투명도전체를 제작할 수 있다. CNT의 밀도에 의해 구조체의 투과율을 제어할 수 있음과 동시에, 도전율도 제어 가능해진다. 또, CNT 로프나 CNT 시트의 유지방향을 바꿔서 적층함으로써 디바이스의 제작도 가능해진다. 또한, 구조체로서는 고무형상의 것이나 수지형상의 것 등 어떤 재료도 사용 가능하다.
- <176> (블레이드)
- <177> 본 발명의 CNT 로프나 CNT 시트는, 그 높은 강도와 나노오더의 예리함을 이용한 블레이드로 사용할 수도 있다.
- <178> (소형모터·소형전자석)

- <179> 상기와 같이, 본 발명의 CNT 로프나 CNT 시트를 사용하면 도선을 제작할 수 있다. 이 도선을 사용하여 코일을 제작하면, 모터나 전자석을 제작할 수 있다. 모터나 전자석에 있어서의 자계의 강도(모터의 토오크의 강도에 관계)는, 코일의 감은 횟수와 코일 중의 전류에 비례한다. 이 때문에, 구리선을 사용하여 자계가 강한 전자석을 제작하면 구리선의 두께 및 무게로 인해 전자석은 커지면서 무거워지게 된다. 이에 반해, 가늘고, 대전류를 흐르게 할 수 있으며, 경량인 CNT 로프나 CNT 시트를 사용하면, 모터나 전자석을 비약적으로 소형화, 및 경량화 할 수 있다.
- <180> (필름·투명전자과 흡수재·건축자재·진동판·슬라이드 부재·인공근육·의복)
- <181> 본 발명의 CNT 로프나 CNT 시트를 얇게 가공함으로써 필름을 제작할 수 있다. 이 필름은 투명한 전자과 흡수재로 사용할 수 있다. 또, 본 발명의 CNT 로프나 CNT 시트는, 높은 강도를 가짐과 동시에, 철보다도 10배 정도 비중이 작다. 이 때문에 건축자재로서 바람직하게 사용할 수 있다. 강도를 더욱 높은 것으로 하면 스페이스 엘리베이터 등의 재료가 된다.
- <182> 또, 본 발명의 CNT 로프나 CNT 시트는 진동판으로 사용할 수 있다. 예를 들어, CNT 자신을 진동시킴으로써 스피커 등에 이용할 수 있다. 또, 높은 배향성과 고속성을 갖기 때문에, 슬라이드 부재로서 신칸센(등록상표)의 팬더그래프(등록상표) 등에 사용할 수도 있다.
- <183> 또, CNT의 분말을 양면테이프에 묻혀서 양면을 전극에 장착하고, 이 상태로 식염수 중에 넣고서 전압을 인가하면, 양면테이프가 구부러진다. 이 성질을 이용하여, 2개의 CNT 로프, 그 사이에, 예를 들어 수지 등으로 절연체를 형성하여 접합하면, 나노오더의 직경을 갖는 인공근육으로 사용할 수 있다. 또, 상기 성질을 이용하면 압전 소자로도 이용할 수 있다.
- <184> 또한, CNT 로프나 CNT 시트는 의복의 재료로서 이용할 수도 있다. 재료로서 의복에 사용한 경우에는, 예를 들어, 전자과 방지나 정전기 방지용의 효과가 얻어진다.
- <185> (낙딧줄·광흡수재·반사판·부직포·인공유전체용 매체·잉크·도료·내열재·내마모재)
- <186> 본 발명의 CNT 로프나 CNT 시트는 상기 용도 외에도 낙딧줄, 광흡수재, 반사판, 부직포, 인공유전체용 매체, 잉크, 도료, 내열재 또는 내마모재로 사용할 수 있다. CNT 로프나 CNT 시트는 높은 배향성과 높은 분산성을 갖고 있기 때문에, 편광재료로 이용할 수 있다. 이 때문에, 상기 편광필터 외에도 광흡수재 등에 이용할 수 있다.
- <187> 또, 부직포에 사용한 경우에는 종래의 천에 비해 얇게 만들 수 있다. 잉크에 사용한 경우에는, 도전성을 갖는 잉크로 할 수 있다. 도료에 사용한 경우에는, 도료 자체가 높은 강도를 갖는다는 효과를 얻을 수 있다.
- <188> 또한, 상기와 같이, 본 발명에 관계되는 탄소계 미세 구조물의 집합체는, 탄소계 미세 구조물이 복수 집합된 탄소계 미세 구조물의 집합체로서, 상기 복수의 탄소계 미세 구조물은, 동일 방향으로 배향되어 있음과 동시에, 그 배향방향을 따라 집합되어 있는 구성이다.
- <189> 상기 탄소계 미세 구조물의 집합체에 있어서는, 상기 복수의 탄소계 미세 구조물은, 배향방향에 대해서 직각방향으로도 집합되어 있는 것이 바람직하다. 탄소계 미세 구조물을 배향방향에 대해서 직각방향으로도 더욱 집합시키고 있기 때문에, 평면적으로도 퍼짐을 갖는 집합체로 할 수 있다. 이 경우, 취급성이나 가공성은 더욱 향상된다.
- <190> 상기 탄소계 미세 구조물의 집합체에 있어서는, 상기 복수의 탄소계 미세 구조물은 반데르발스 힘에 의해 결합하고 있는 것이 바람직하다. 또, 상기 복수의 탄소계 미세 구조물은, 물리적 또는 화학적으로 결합하고 있는 것이 바람직하다. 그로 인해, 탄소계 미세 구조물을 용이하게 집합시킬 수 있음과 동시에, 얻어진 집합체는 더욱 높은 강도를 갖는다.
- <191> 또, 상기 탄소계 미세 구조물은, 상기 배향방향의 길이 1 μ m당 존재하는 굴곡부가 10개 이하인 것이 바람직하다. 그로 인해, 탄소계 미세 구조물의 결정성을 높게 할 수 있으므로, 집합체를 길게 할 수 있음과 동시에, 집합체의 강도를 높게 할 수 있다. 또한, 굴곡부란, 탄소계 미세 구조물의 배향방향에 대해서 굴곡되어 있는 부분이다. 예를 들어, 불규칙한 결정구조(이른바 결합)인 부분이 굴곡 부분이 된다.
- <192> 또, 상기 탄소계 미세 구조물은, 카본 나노튜브인 것이 바람직하다. 또한, 상기 탄소계 미세 구조물의 집합체에 있어서는, 금속을 담지하고 있는 것이 바람직하고, 표면수식이 실시되어 있는 것이 바람직하다. 그로 인해, 탄소계 미세 구조물의 집합체에 여러가지 기능을 부여하는 것이 가능해지고, 다양한 용도로 사용할 수 있다.
- <193> 예를 들어, 상기 탄소계 미세 구조물의 집합체는 보강재, 필터, 흡착제, 전극, 전선, 도선, 센서, 투명도전체,

블레이드, 모터, 건축자재, 진동판, 슬라이드 부재, 인공근육, 의복, 낚시줄, 광흡수재, 반사판, 부직포, 인공 유전체용 매체, 잉크, 도료, 내열재 또는 내마모재로 사용할 수 있다.

- <194> 또, 상기 탄소계 미세 구조물의 집합체의 다른 용도로서는, 탄소계 미세 구조물의 집합체를 복수개 꼬아서 이루어지는 연사형상 구조물과, 수지를 함침한 탄소계 미세 구조물의 집합체를 복수개 꼬아서 이루어지는 천형상 구조물, 탄소계 미세 구조물의 집합체를 감아서 이루어지는 코일형상 구조물을 들 수 있다.
- <195> 또, 상기 탄소계 미세 구조물의 집합체의 또 다른 용도로서는, 탄소계 미세 구조물의 집합체를 포함하여 이루어지는 수지시트를 들 수 있다. 이 수지시트를 적어도 1층 이상 포함하여 적층함으로써 적층체가 얻어진다. 이 수지시트와 적층체는 고열전도 시트로 사용할 수 있다. 또, 상기 집합체의 용도로서, 탄소계 미세 구조물의 집합체로 이루어지는 필름을 들 수 있다. 이 필름은 투명전자와 흡수재로 사용할 수 있다.
- <196> 또, 상기와 같이 본 발명의 탄소계 미세 구조물은, 기관 상에 그 기관에 대해서 대략 수직방향으로 배향되도록 복수의 탄소계 미세 구조물이 마련된 탄소계 미세 구조물군으로서, 상기 기관 1cm²당 존재하는 탄소계 미세 구조물이 1×10^{11} 개 이상인 구성을 갖고 있다.
- <197> 또한, 상기 탄소계 미세 구조물은, 상기 배향방향의 길이 1 μ m당 존재하는 굴곡부가 10개 이하인 것이 바람직하다. 그로 인해, 탄소계 미세 구조물군을 구성하는 각 탄소계 미세 구조물의 결정성을 높게 할 수 있다.
- <198> 또한, 상기 탄소계 미세 구조물의 집합체를 제조하기 위해, 본 발명에 관계되는 탄소계 미세 구조물의 집합체의 제조방법은, 기관 상에, 기관에 대해서 수직방향으로 배향된 복수의 탄소계 미세 구조물을 형성하는 형성공정과, 상기 탄소계 미세 구조물 중 하나 이상을 잡아당기는 인장공정을 갖는 구성이다.
- <199> 또, 상기 제조방법에 있어서는, 상기 인장공정 전에, 기관을 벽개하는 벽개공정을 갖는 것이 바람직하다. 그로 인해 용이하게 집합체를 제조하는 것이 가능해진다. 또, 상기 형성공정은, 기관에 대해서 탄소계 미세 구조물을 형성하기 위한 원료기체와, 그 원료기체를 반송하기 위한 반송기체를 공급함으로써 실행되고, 전체 기체의 농도에 대한 원료기체의 농도 비율이 23% 이상인 것이 바람직하다. 그로 인해 기관 상에 형성하는 탄소계 미세 구조물의 밀도를 높게 할 수 있다. 그 결과, 고속성을 보다 높일 수 있음과 동시에, 고강도의 집합체로 할 수 있다.
- <200> 또한, 상기 제조방법에 있어서는, 상기 복수의 탄소계 미세 구조물을 물리적 또는 화학적으로 결합시키는 결합공정을 갖는 것이 바람직하다. 그로 인해, 복수의 탄소계 미세 구조물이 견고하게 결합하기 때문에, 집합체의 강도를 더 한층 높일 수 있다.
- <201> 또한, 발명을 실시하기 위한 최량의 형태 항에서 행한 구체적인 실시형태 또는 실시예는, 어디까지나 본 발명의 기술내용을 명백히 하는 것으로서, 그러한 구체예로만 한정해서 협의로 해석되는 것은 아니며, 본 발명의 정신과 다음에 기재하는 특허청구의 범위내에서 다양하게 변경하여 실시할 수 있는 것이다. 즉, 특허청구의 범위내에서 적절하게 변경한 기술적 수단을 조합시켜 얻어지는 실시형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.
- <202> 산업상의 이용 가능성
- <203> 이상과 같이, 본 발명에 관계되는 탄소계 미세 구조물의 집합체는 고강도, 고전류밀도 등 여러가지 특성을 갖고 있음과 동시에, 눈에 보이기 때문에 취급성과 가공성이 높은 것이다. 그 때문에, 본 발명에 관계되는 탄소계 미세 구조물의 집합체는 소형화, 경량화된 전자기기와 그 배선, 혹은 각종 재료 등으로 특히 바람직하게 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명은 단순히 탄소계 미세 구조물의 집합체를 제조하는 산업분야뿐만 아니라 화학산업, 소재가공산업, 수지산업, 전자·전기기기와 그 부품을 제조하는 산업분야 등의 각종 산업분야에 있어서 바람직하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- <28> 도 1(a)는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, CNT 로프를 나타낸 사진(화상)이다.
- <29> 도 1(b)는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, CNT 로프를 나타낸 사진(화상)이다.
- <30> 도 2는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, 브러시 형상 CNT를 제작하는 장치의 개략구성을 나타낸 단면도이다.
- <31> 도 3은 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, 브러시 형상 CNT를 제작하는 공정을 나타낸 블록도이다.

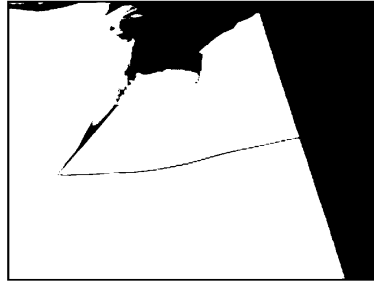
- <32> 도 4는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, 캐리어 가스와 원료가스의 유량 관계를 나타낸 도이다.
- <33> 도 5는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, 원료가스 농도와 성장속도의 상관관계를 나타낸 그래프이다.
- <34> 도 6(a)는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, 브러시 형상 CNT의 주사형 전자현미경(SEM)상(像)을 나타낸 사진(화상)이다.
- <35> 도 6(b)는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, 브러시 형상 CNT의 주사형 전자현미경(SEM)상을 나타낸 사진(화상)이다.
- <36> 도 7(a)는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, CNT 로프를 나타낸 사진(화상)이다.
- <37> 도 7(b)는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, CNT 로프를 나타낸 사진(화상)이다.
- <38> 도 8은 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, (a)~(d)는 CNT 로프의 주사형 전자현미경(SEM)상을 나타낸 사진(화상)이다.
- <39> 도 9는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, CNT 시트를 나타낸 사진(화상)이다.
- <40> 도 10(a)는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, 브러시 형상 CNT의 주사형 전자현미경(SEM)상을 나타낸 사진(화상)이다.
- <41> 도 10(b)는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, 브러시 형상 CNT의 주사형 전자현미경(SEM)상을 나타낸 사진(화상)이다.
- <42> 도 10(c)는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, CNT 로프의 주사형 전자현미경(SEM)상을 나타낸 사진(화상)이다.
- <43> 도 10(d)는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, CNT 로프의 주사형 전자현미경(SEM)상을 나타낸 사진(화상)이다.
- <44> 도 11(a)는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, CNT 로프를 들어올리고 있는 사진(화상)이다.
- <45> 도 11(b)는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, CNT 로프를 들어올리고 있는 사진(화상)이다.
- <46> 도 12는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, 전기적 특성을 측정하기 위한 시료를 나타낸 사진(화상)이다.
- <47> 도 13(a)는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, 프리프레그(pre-preg) 및 적층체를 제작하는 공정을 나타낸 도이다.
- <48> 도 13(b)는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, 프리프레그 및 적층체를 제작하는 공정을 나타낸 도이다.
- <49> 도 13(c)는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, 프리프레그 및 적층체를 제작하는 공정을 나타낸 도이다.
- <50> 도 14는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, CNT 로프를 감은 코일형상 구조물을 나타낸 사진(화상)이다.
- <51> 도 15(a)는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, 브러시 형상 CNT의 주사형 전자현미경(SEM)상을 나타낸 사진(화상)이다.
- <52> 도 15(b)는 종래의 브러시 형상 CNT의 주사형 전자현미경(SEM)상을 나타낸 사진(화상)이다.
- <53> 도 16(a)는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, 브러시 형상 CNT의 투과형 전자현미경(TEM)상을 나타낸 사진(화상)이다.
- <54> 도 16(b)는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, 브러시 형상 CNT의 투과형 전자현미경(TEM)상을 나타낸 사진(화상)이다.
- <55> 도 17(a)는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, CNT 로프의 강도를 측정하고 있는 상태를 나타낸 사진(화상)이다.
- <56> 도 17(b)는 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, CNT 로프의 강도를 측정하고 있는 상태를 나타낸 사진(화상)이다.
- <57> 도 17(c)는 종래 CNT 로프의 강도를 측정하고 있는 상태를 나타낸 사진(화상)이다.

<58> 도 17(d)는 종래 CNT 로프의 강도를 측정하고 있는 상태를 나타낸 사진(화상)이다.

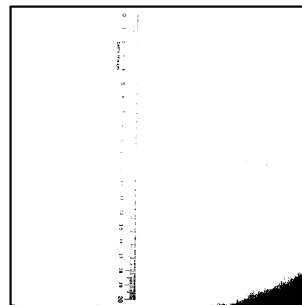
<59> 도 18은 본 발명의 일 실시형태를 나타낸 것으로, 브러시 형상 CNT의 CNT 밀도와 CNT 로프의 길이의 관계를 나타낸 그래프이다.

도면

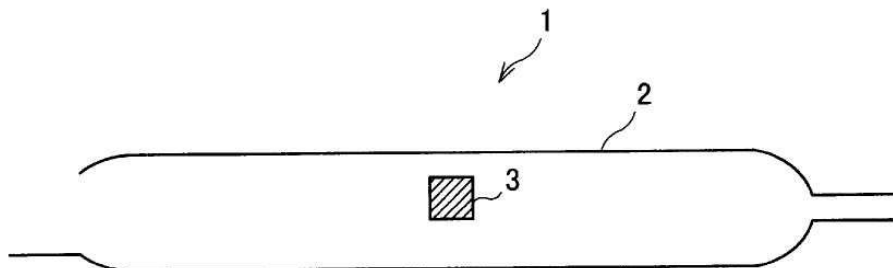
도면1a



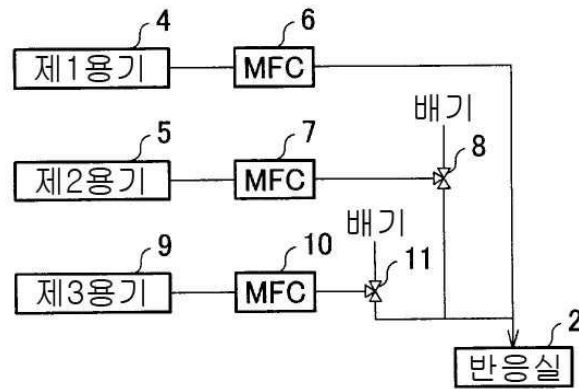
도면1b



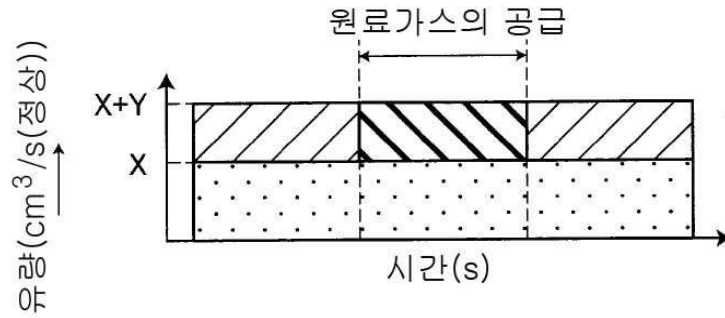
도면2



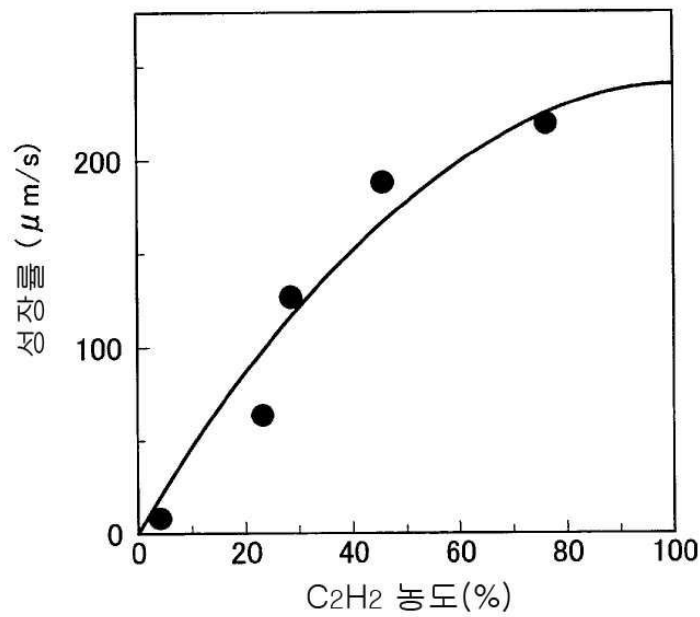
도면3



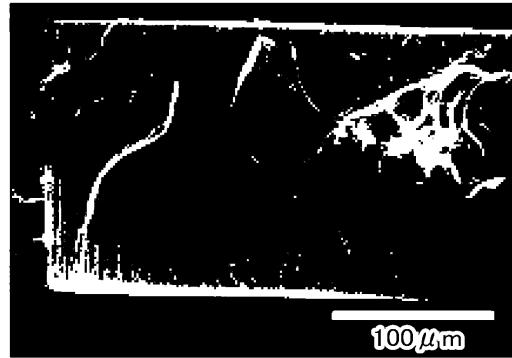
도면4



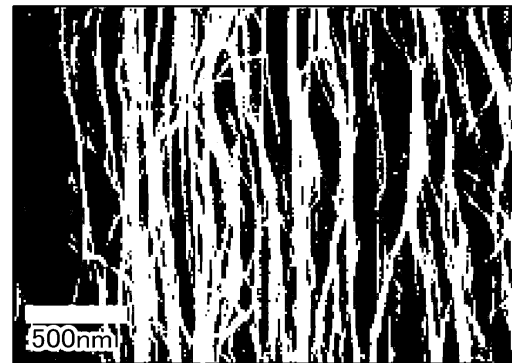
도면5



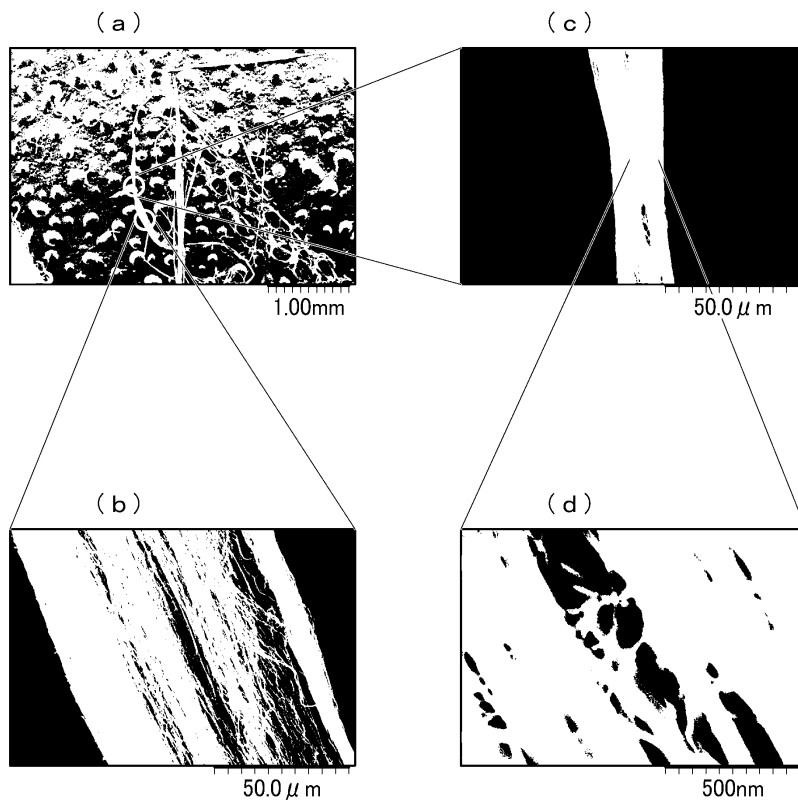
도면6a



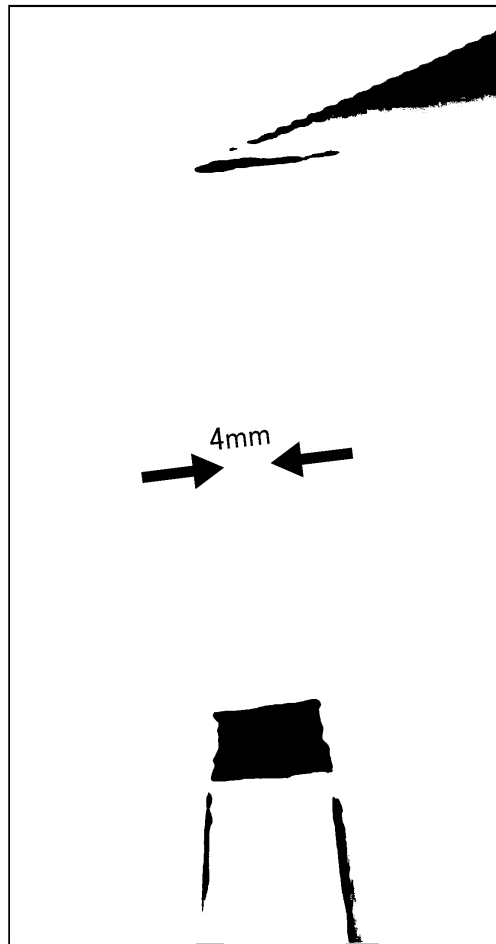
도면6b



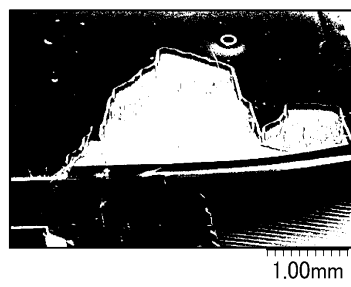
도면8



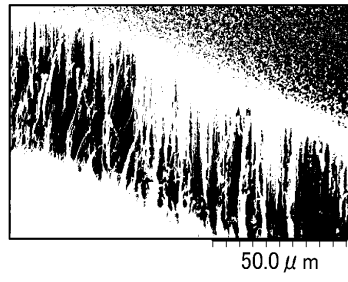
도면9



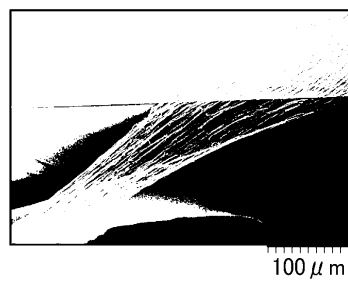
도면10a



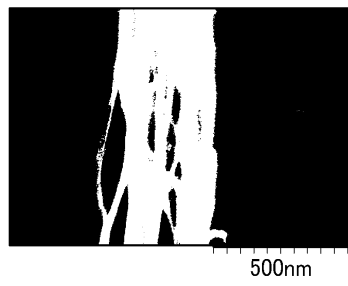
도면10b



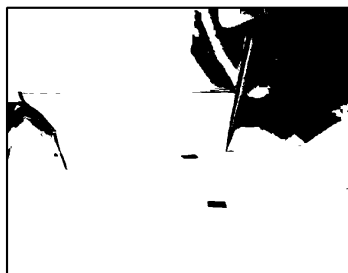
도면10c



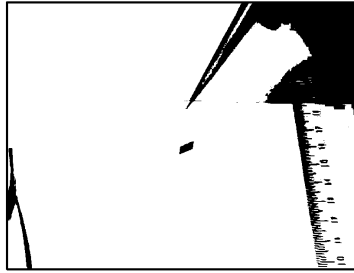
도면10d



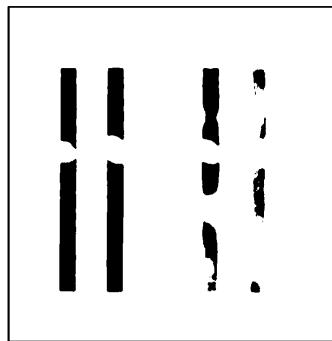
도면11a



도면11b



도면12



1cm

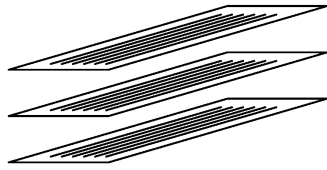
도면13a



도면13b



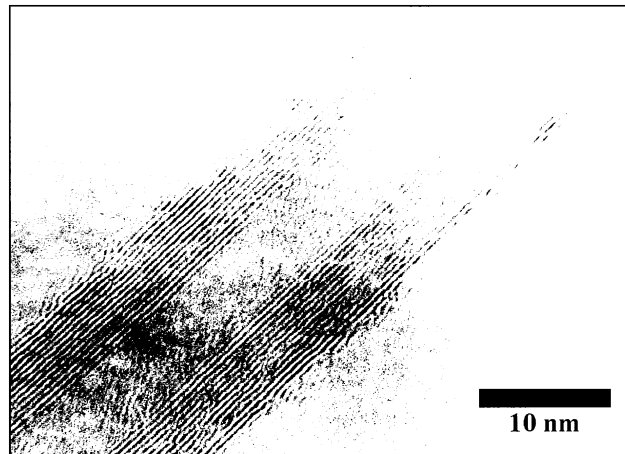
도면13c



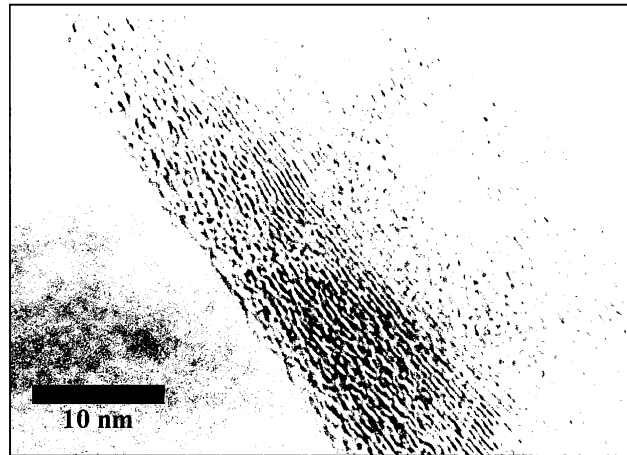
도면14



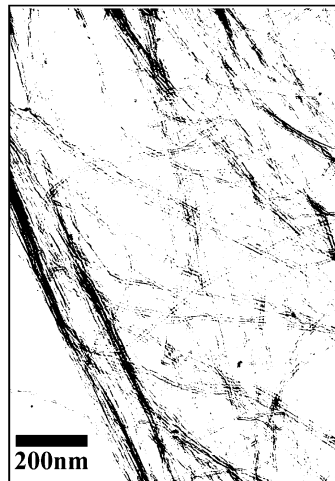
도면15a



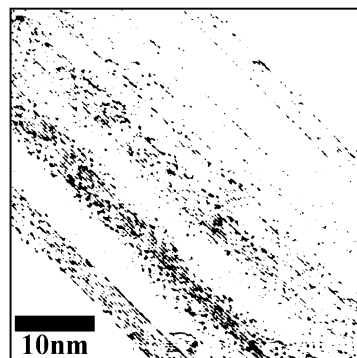
도면15b



도면16a



도면16b



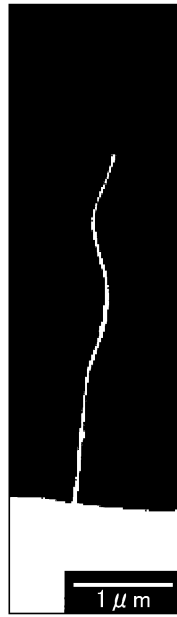
도면17a



도면17b



도면17c



도면17d



도면18

